

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)
DE PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Mamadou Mansour KANE

Maitre ès-Sciences

**Réalisation d'un dispositif de mesure des intensités
de thermoluminescence d'échantillons monocristallins.**

**Applications à l'étude des propriétés optiques
de monocristaux d'oxyde de calcium.**

Soutenue le 21 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J. JANIN	Président
Mme F. GAUME	} Examinateurs
MM. M. DAILLER	
L.-M. SCHWARTZ ..	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0012

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (SPECTRONOMIE)

PAR

Mamadou Mansour KANE

Maître ès-Sciences

**Réalisation d'un dispositif de mesure des intensités
de thermoluminescence d'échantillons monocristallins.**

**Applications à l'étude des propriétés optiques
de monocristaux d'oxyde de calcium.**

Soutenue le 21 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J. JANIN	Président
Mme F. GAUME	} Examineurs
MM. M. DAILLER	
L.-M. SCHWARTZ ..	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972

UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD
LYON

Président : M. le Professeur J. BOIDIN
1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé
2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-assistant
3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

<u>UNITES</u>	<u>DIRECTEURS</u>
U.E.R. médicale Grange-Blanche	M. le Professeur D. GERMAIN
U.E.R. médicale Alexis-Carrel	M. le Professeur C. GIROD
U.E.R. médicale LYON-Nord	M. le Professeur A. BERTOYE
U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest	M. le Professeur L. TOLOT
U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques	M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. des Techniques de Réadaptation	M. le Professeur MOUNIER-KÜHN
U.E.R. de Biologie Humaine	M. J.C.CZYBA, Maître de Conférences agrégé
U.E.R. d'Education Physique et Sportive	M. A. MILLON, Professeur E.P.S.
U.E.R. des Sciences Odontologiques	M. R. VINCENT
U.E.R. de Mathématiques	M. le Doyen BRACONNIER
U.E.R. de Physique	M. le Professeur M. DUFAY
U.E.R. de Chimie et Biochimie	Mlle le Professeur D. GAUTHERON
U.E.R. des Sciences de la Nature	M. le Professeur L. DAVID
U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie	M. R. FONTANGES, Maître de Conférences
U.E.R. de Physique Nucléaire	M. le Professeur A. SARAZIN
U.E.R. de Mécanique	M. le Professeur J. MATHIEU
Observatoire	M. le Professeur J.H. BIGAY
Institut Universitaire de Technologie 1	M. le Professeur B. POUYET
Institut Universitaire de Technologie 2	M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de l'Université Claude-Bernard de Lyon.

Je tiens d'abord à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. JANIN, Directeur du Laboratoire, pour m'avoir accueilli dans ses Services et éclairé tout au long de mon travail. Pendant toute la durée de mes recherches, il n'a cessé de me conseiller et de me manifester toute sa bienveillance; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur R. FALGON, Ingénieur au C.N.R.S., dont la compétence a permis de réaliser ce dispositif, a été pour moi un guide précieux. Il m'est agréable de lui exprimer mes sentiments de vive gratitude pour l'aide spontanée et le soutien constant dont il m'a toujours assuré.

Monsieur L.M. SCHWARTZ, Docteur ès Sciences, a dirigé mes travaux, l'aide permanente qu'il m'a apportée et les conseils prodigués ont été pour moi très utiles, je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je remercie Madame F. GAUME, Directeur de Recherches au C.N.R.S., ainsi que Monsieur M. DAILLER, Maître de Conférences, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'être membre de ce Jury.

J'adresse tous mes remerciements aux chercheurs du Laboratoire qui m'ont aidé dans ce travail et plus particulièrement Monsieur E. DUVAL dont les conseils m'ont été précieux.

Je remercie également tous les techniciens et tous ceux qui ont participé à la réalisation et à l'impression de cette thèse.

La mesure des intensités de thermoluminescence des monocristaux ne peut être effectuée correctement que si à chaque instant du réchauffement la température du cristal est très sensiblement uniforme. Comme d'après les recherches bibliographiques que nous avons effectuées, aucun appareil adapté à de telles mesures ne semble avoir été réalisé jusqu'à présent, nous avons été conduits à mettre au point un dispositif original qui est décrit dans la première partie de ce mémoire.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la thermoluminescence des monocristaux d'oxyde de calcium contenant des centres de couleur.

Une fois terminé ce premier travail, il a paru nécessaire d'étudier plus en détail certaines propriétés optiques de ces mêmes cristaux. Nous avons donc modifié en conséquence notre appareil et les résultats obtenus figurent dans la troisième partie de notre mémoire.

PREMIERE PARTIE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

CHAPITRE I

REALISATION DE L'APPAREIL DE THERMOLUMINESCENCE.

Le laboratoire disposait d'appareils destinés à l'étude de la thermoluminescence des poudres. Comme des travaux sur la luminescence de monocristaux ont été entrepris récemment il a semblé nécessaire de les compléter par des mesures d'intensité de thermoluminescence effectuées sur ces mêmes cristaux. Ainsi qu'on le verra plus loin, les dispositifs réalisés pour l'étude de produits luminescents pulvérulents n'ont pu être utilisés dans le cas de cristaux, c'est pourquoi nous avons été conduits à construire un appareil mieux adapté.

1 - JUSTIFICATION DU CHOIX DES SOLUTIONS ADOPTEES.

a) Irradiation du cristal.

La solution la plus simple pour irradier le cristal à basse température peut être conçue de la manière suivante :

- Le cristal est immergé dans de l'azote liquide contenu dans un vase Dewar en silice.
- Après établissement de l'équilibre thermique, on procède alors à son irradiation.

A la fin de cette opération, le cristal est retiré de l'azote liquide et on commence immédiatement son réchauffement suivant le programme établi.

Deux solutions possibles ont été examinées :

1°- Le vase Dewar est maintenu fixe et après irradiation, on monte le cristal. Dans ces conditions son mouvement vertical peut hâter l'usure des fils des thermocouples solidaires du cristal et, par ailleurs, ses fils se révèlent gênants pour les manoeuvres.

2°- C'est donc la solution qui consiste à maintenir le cristal fixe et à communiquer les mouvements au vase Dewar contenant l'azote liquide qui a été retenue.

Après immersion et irradiation du cristal, le vase est descendu dans le compartiment inférieur (B) (fig. I. 1) qu'on isole de la chambre de chauffe par un volet.

b) Réchauffement du cristal.

On peut envisager plusieurs solutions, mais elles présentent toutes des inconvénients dont certains sont tels qu'ils conduisent à un rejet de celles-ci.

1°- Dépôt du cristal sur un support métallique.

Le chauffage s'effectue par conduction par l'intermédiaire d'un support métallique sur lequel est posé le cristal. L'expérience a montré que, même pour des poudres répandues en couches très minces, la différence de température entre la face chaude et la face opposée peut atteindre une dizaine de degrés, si le chauffage est un peu rapide (vitesse d'échauffement supérieure à $1/10^\circ/\text{s}$). A fortiori, ces écarts deviendront prohibitifs si l'on utilise un cristal de plusieurs millimètres d'épaisseur. Cette solution est donc à rejeter, à moins de placer le cristal au fond d'un puits creusé dans un bloc métallique et de se contenter d'une vitesse de chauffage de $1/10^\circ/\text{s}$, souvent insuffisante pour obtenir une bonne séparation des pics de thermoluminescence.

2°- Chauffage par circulation d'un fluide.

Dans ce cas, on se heurte à l'encombrement de l'installation et à

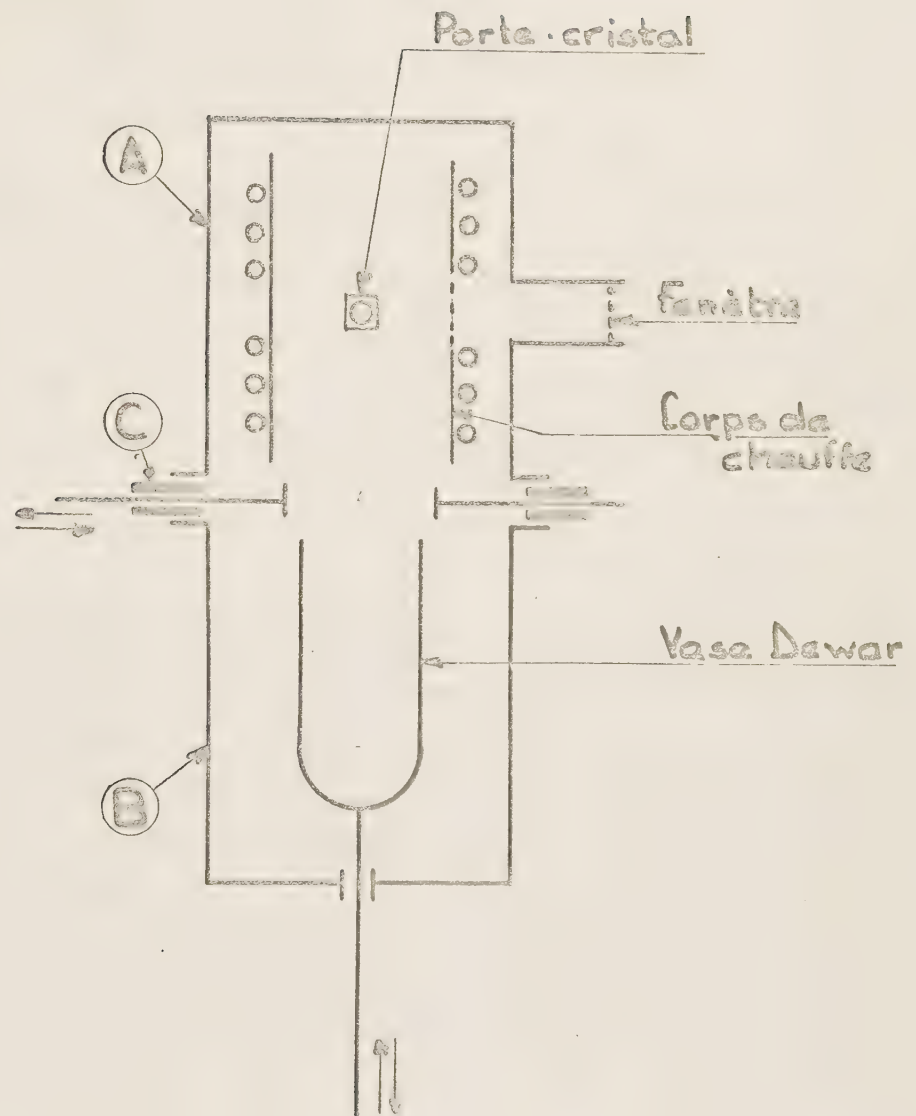


Figure I-1 : Schéma de principe.

des difficultés de contrôle du débit du fluide et de sa température. Cette solution, comme la précédente, a donc été éliminée au profit de celle qui consiste à chauffer le cristal par rayonnement.

3° - Chauffage par rayonnement.

On peut envisager la chauffe au moyen de petits radiateurs répartis symétriquement autour du cristal, mais alors la température risque de ne pas être suffisamment uniforme et de plus l'émission lumineuse peut être gênante (à moins d'utiliser des radiateurs infra-rouges).

Nous avons donc préféré la solution suivante :

Le corps de chauffe est constitué d'un manchon métallique cylindrique sur lequel est enroulé un cordon chauffant approprié. Le cristal est placé à l'intérieur de ce manchon dans son axe et à mi-hauteur. La présence de l'orifice circulaire pratiqué dans ce cylindre pour permettre l'irradiation par le rayonnement ultra-violet et l'observation des phénomènes de thermoluminescence influe suffisamment peu pour que l'on puisse considérer la symétrie générale comme bonne. En outre, ce manchon permet une meilleure homogénéisation de la température et masque l'émission visible de la résistance chauffante.

2 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL. (Voir figure I.1).

L'appareil est constitué de deux récipients (A) et (B) réunis par une plaque (C) qui comporte un orifice O permettant le passage du vase Dewar. Un volet assure la fermeture de l'orifice. Le récipient (A) contient le corps de chauffe. Le récipient inférieur (B) contient le vase Dewar qui peut être amené au moyen d'une tige coulissante dans le récipient supérieur, afin d'immerger le cristal dans l'azote liquide pendant son irradiation. La lumière excitatrice réfléchie par un miroir est concentrée sur le cristal au moyen d'un dispositif optique (a') (figure I.2). A la fin de l'irradiation, on redescend le vase Dewar dans le récipient (B) où il se trouve isolé par la fermeture du volet, on escamote le miroir (m) et c'est à ce moment que commence le programme de chauffage. La lumière émise par ce cristal tombe alors normalement sur le récepteur photoélectrique.

3 - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'ensemble du dispositif expérimental est schématisé par la figure I.2. L'appareil comporte deux parties principales : une supérieure et une inférieure dont les détails d'exécution sont donnés par les figures I.3 et I.5.

a) Partie supérieure (figure I.3).

Elle comprend :

- Une enceinte (A) en acier inoxydable constituée par un manchon cylindrique terminé par deux couronnes soudées (c et c'). L'orifice circulaire pratiqué à mi-hauteur du manchon se prolonge par une tubulure (t) soudée, fermée par un disque de quartz et sur laquelle vient s'adapter le dispositif d'irradiation et d'observation.

- Un couvercle (d) en acier inoxydable assemblé par vis sur la colerette supérieure (c), l'étanchéité étant assurée par un joint de papier d'amiante. Le dispositif porte-cristal (f) décrit par ailleurs est fixé au centre de la face interne du couvercle, cette dernière étant recouverte d'une épaisse paroi isolante d'amiante. L'amiante a été retenue pour l'isolation thermique (voir même électrique dans certains cas). Mais ce matériau doit être judicieusement choisi, après essais. En effet, certaines qualités d'amiante vraisemblablement agglomérées par un liant organique, donnent par chauffage en vase clos des produits de distillation noirâtres et visqueux venant se déposer notamment sur la fenêtre d'observation. Une pièce de pyrex (e) portant les sorties de quatre thermocouples est soudée sur la face externe du couvercle par l'intermédiaire d'un raccord verre-métal. Cette pièce est munie d'un robinet d'évacuation du gaz de balayage (azote sec) et d'une alimentation en azote liquide.

- Le corps de chauffe (D), en acier inoxydable, constitué par un manchon cylindrique portant un orifice circulaire à mi-hauteur. Ce manchon est muni à ses extrémités d'épaulements sur lesquels sont fixées deux couronnes d'amiante (h et h'). Cet ensemble constitue une bobine qui peut

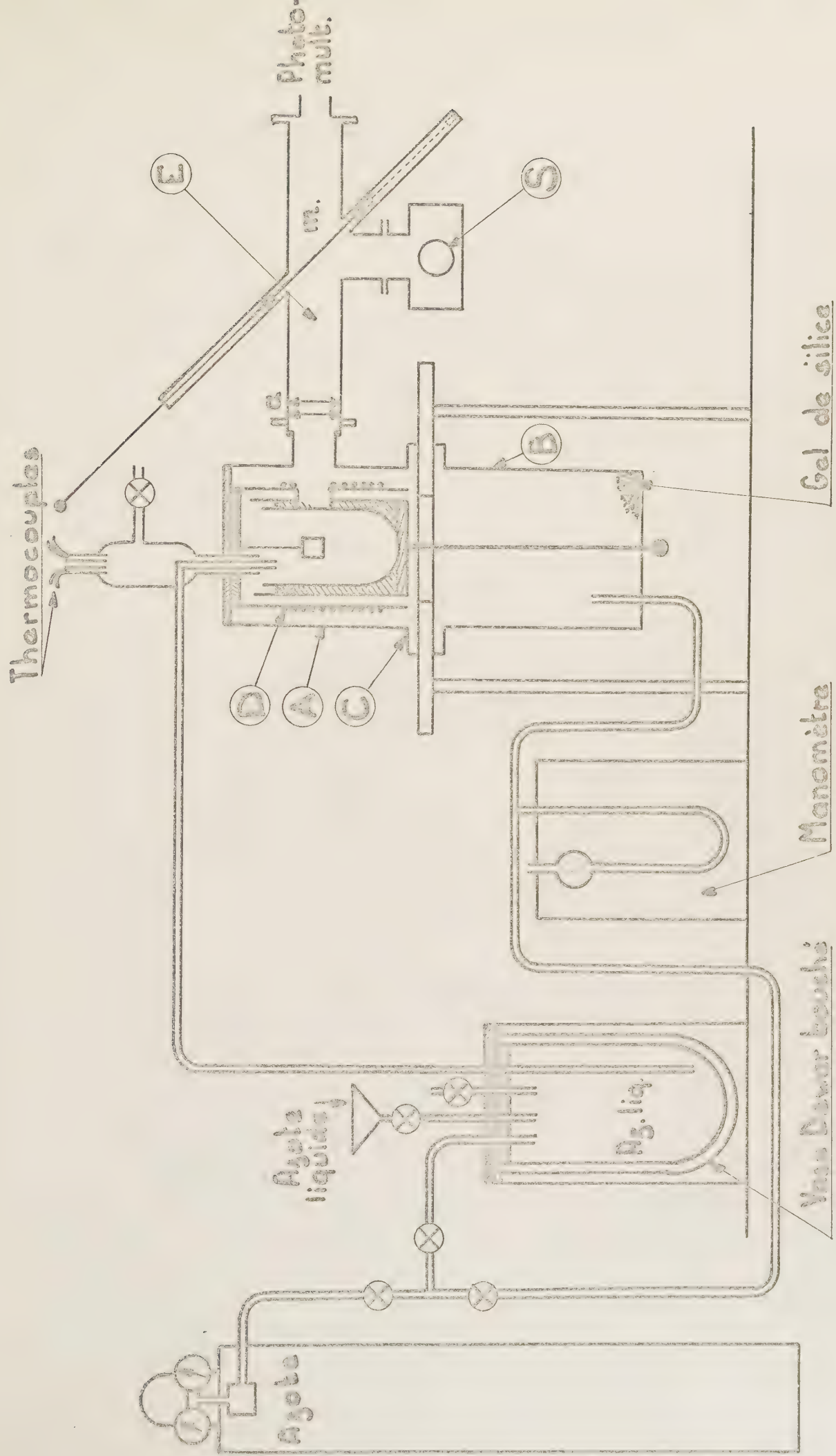


Figure 1-2 : L'ensemble.

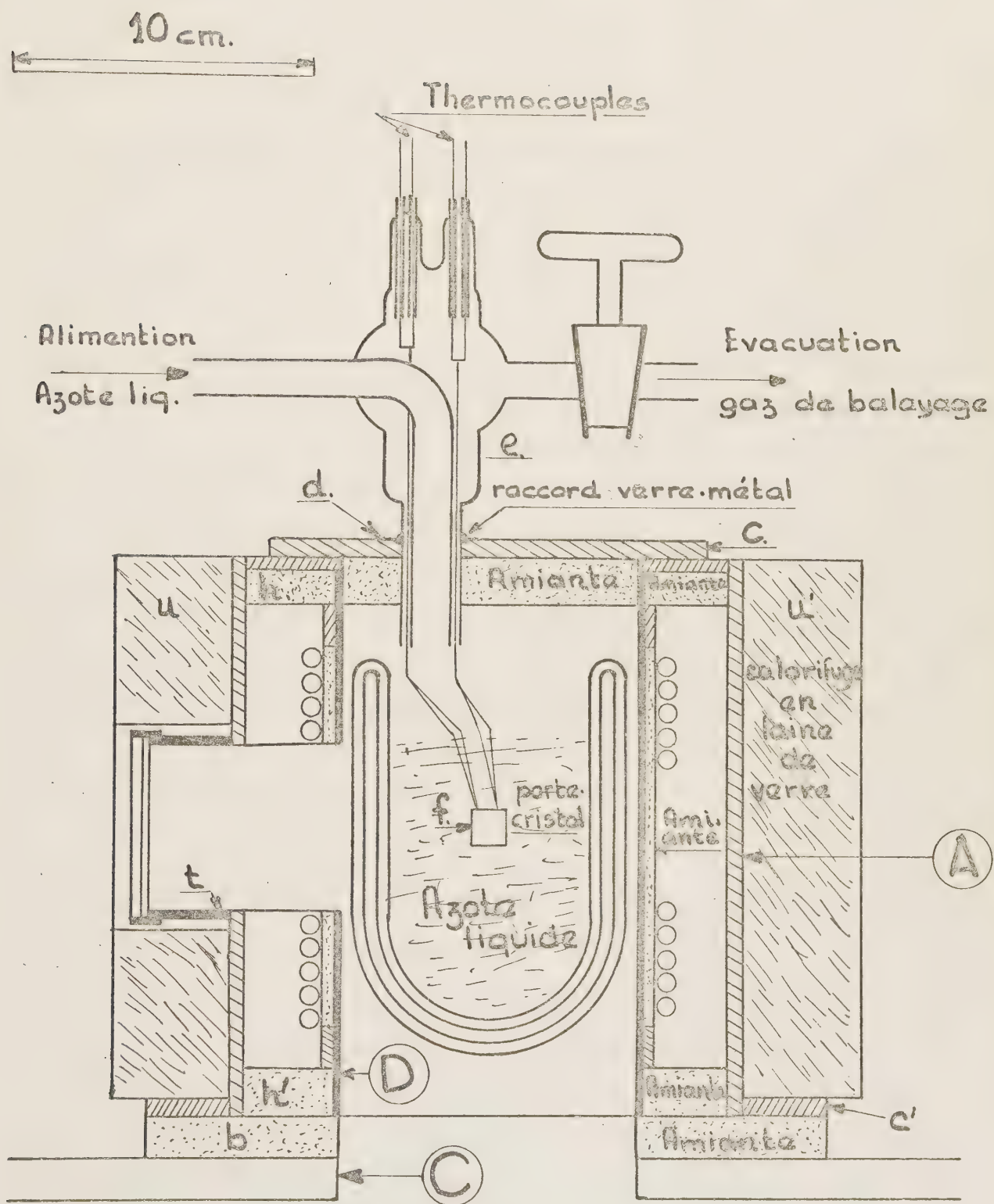


Figure I-3 ; Partie supérieure de l'appareil.

être introduite facilement dans l'enceinte (A), où son centrage se trouve toujours réalisé. Le cordon chauffant est enroulé sur le manchon recouvert préalablement d'une mince feuille d'amiante assurant l'isolement électrique (la réalisation du corps de chauffe est décrite plus loin).

- Le dispositif d'irradiation et d'observation (E) est constitué par un assemblage de tubulures en laiton formant un té et comportant une glissière (g) (voir figure I.4). L'ensemble est fixé sur la tubulure (t) de l'enceinte (A) par l'intermédiaire de rondelles d'amiante, ce qui permet d'éviter le réchauffement par conduction du récepteur. La fermeture de la glissière (g) met en place un miroir (m) en aluminium pur qui réfléchit sur le cristal le rayonnement ultraviolet excitateur produit par la source (S), ce rayonnement pouvant être coupé par le volet (x). L'ouverture de la glissière (g) laisse passer la lumière émise par le cristal vers le récepteur. Un système optique réglable (a), constitué par deux lentilles de quartz permet de focaliser le flux de la source excitatrice sur le cristal et le rayonnement de ce dernier sur le récepteur. Ce dispositif optique a été conçu de façon telle qu'il réponde à ces deux fonctions sans que l'on ait à modifier son réglage en cours d'expérience.

b) Partie inférieure (figure I.5).

Elle comprend :

- Une enceinte (B) en acier inoxydable constituée par un corps cylindrique terminé par deux couronnes soudées (i et i').

- Une flasque de fermeture (1) en acier inoxydable, fixée par vis sur la couronne inférieure (i'). L'orifice (o) pratiqué dans cette flasque, se prolonge par le support (k), assemblé par vis, dans lequel se déplace la tige coulissante rainurée (j) solidaire du support (q) qui contient le vase Dewar en quartz (v). La course de cette tige est guidée et arrêtée par la vis (n), alors que la vis (r) assure son blocage, dans une position donnée. La tubulure d'admission du gaz de balayage (p) soudée sur la flasque est reliée à un manomètre à liquide.

c) Plaque intermédiaire.

Cette plaque (C) de forme rectangulaire est en duralumin. Elle comporte un orifice permettant la communication des deux enceintes (A et B) qui y sont fixées par vis, l'étanchéité étant assurée par des couronnes d'amiante (b et b'). Un volet (s) en amiante bordé de laiton coulisse dans la plaque et permet d'isoler les deux enceintes.

L'ensemble du dispositif est soutenu par quatre colonnes (w) fixées sur une dalle de fibro-ciment (y).

d) Dispositif de purge et d'alimentation en azote liquide. (figure I.2).

L'opération de purge consiste à faire passer un courant d'azote sec dans l'enceinte du four dont la température est portée à environ 100°C. Dans ces conditions, au bout d'une demi-heure on arrive à éliminer quasi-totalement l'humidité due à l'air et aux matières organiques (amiante, colle, etc...). Pour éviter de réintroduire de l'humidité dans le four, celui-ci est maintenu en surpression sous atmosphère anhydre (N_2 sec), un manomètre à liquide (phtalate de butyle) disposé sur le circuit de balayage permet de contrôler cette surpression. D'autre part, le remplissage du vase Dewar à l'intérieur de l'appareil s'effectue par l'intermédiaire d'un réservoir étanche. L'azote liquide est admis par pression, le vase de réserve étant régulièrement alimenté à l'aide d'un entonnoir.

Cette disposition permet ainsi de réduire considérablement toute communication de l'appareil avec l'extérieur et les traces d'humidité résiduelle sont absorbées par un desséchant (gel de silice) placé dans l'enceinte inférieure.

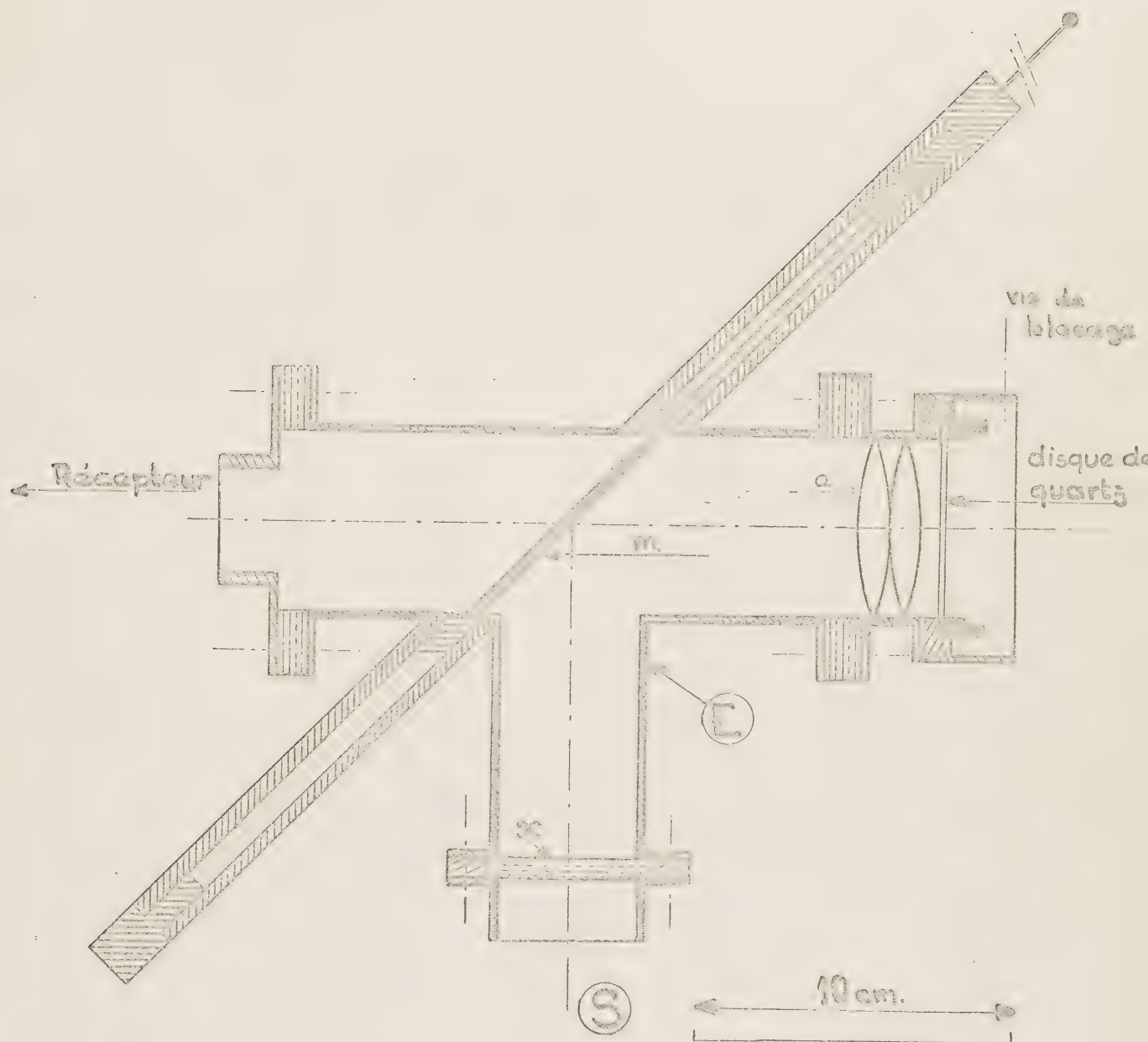
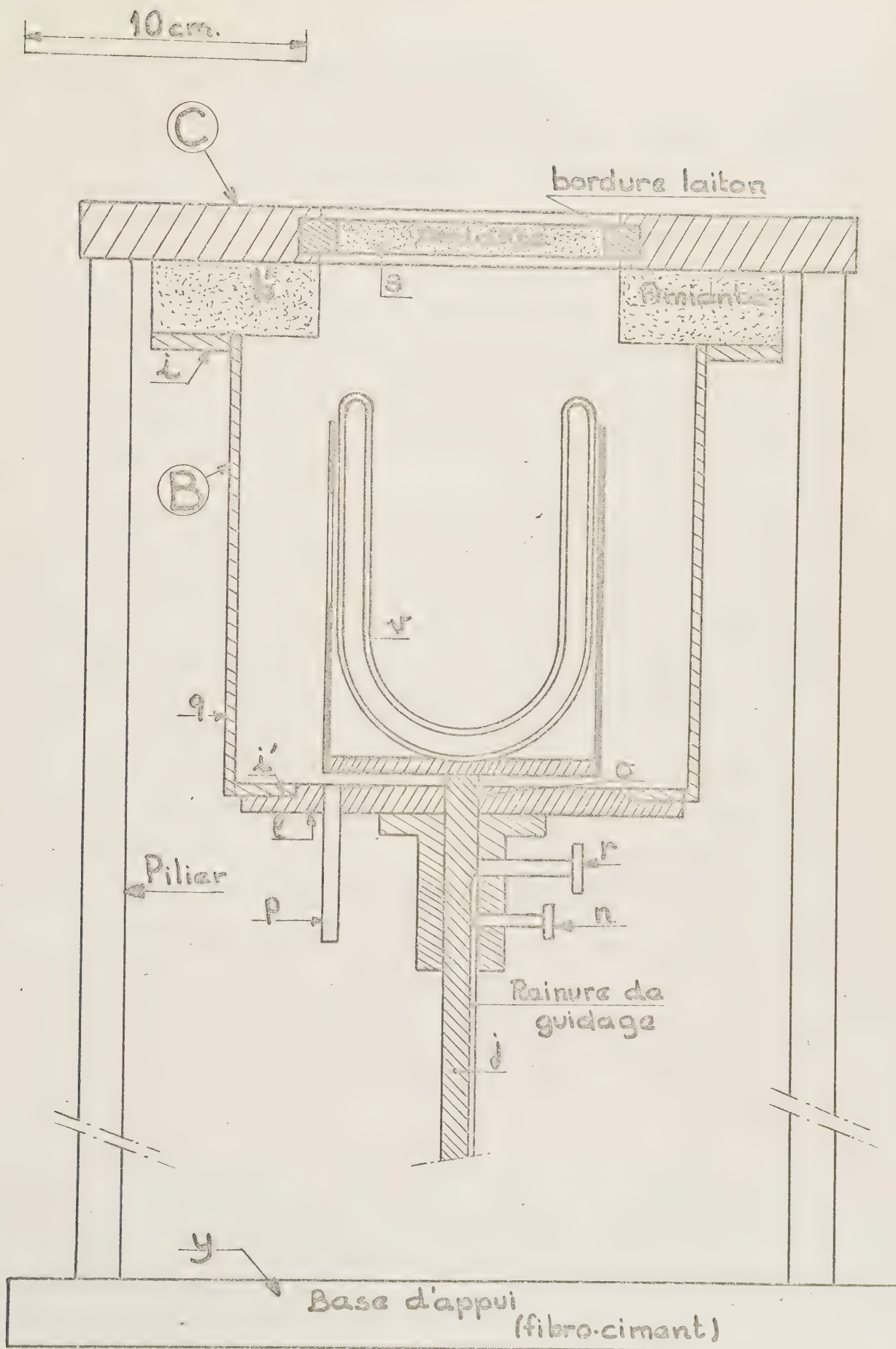


Figure I-4 : Dispositif d'irradiation et d'observation.



· Figure I-5 : Partie inférieure de l'appareil.

4 - REALISATION DU CORPS DE CHAUFFE.

L'enroulement chauffant est constitué par une corde résistante de la série A.NC.1 des Etablissements P. Plancher (Paris).

Ces cordes qui existent dans une gamme allant de $5\Omega/\text{m}$ à $350\Omega/\text{m}$ sont composées d'un fil résistant de Nickel-Chrome 80/20 spiralisé sur une âme en amiante, l'isolement étant assuré par un complexe soie de verre-amiante. Après divers essais préalables, nous avons été amenés à utiliser un cordon chauffant A. NC.1 de $6,5\Omega/\text{m}$ dont la résistance totale mesurée à froid est de 25Ω , l'intensité maximale admissible étant de 6,8 ampères.

L'élément chauffant est enroulé à spires non jointives sur le manchon métallique (D) (figure I.3), revêtu d'une feuille d'amiante. Pour des raisons de commodité (entrée et sortie côte à côte), l'enroulement est effectué après avoir "doublé" le fil. Le calorifugeage est constitué par deux demi-coquilles de laine de verre (u) et (u') disposées sur la paroi extérieure de l'enceinte (A) (figure I.3) (*)

Avec un tel élément, traversé par un courant de l'ordre de 6,5 A, nous avons obtenu dans l'axe du four une température de 400 °C, la mesure étant effectuée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel dont les soudures de référence sont maintenues à 0°C (glace fondante).

Ultérieurement, pour toutes les mesures de température, nous avons fait usage de ce type de thermocouple fabriqué par Hoskins MFG. Co., Detroit, U.S.A., dont la correspondance force électromotrice - température est donnée par la Norme Française NFE 18-001.

(*) Initialement, nous avons utilisé un calorifugeage en amiante placé en contact direct avec l'enroulement chauffant. Une telle disposition, sous une charge élevée, conduit à une rupture rapide par fusion des fils résistants et cet inconvénient est encore plus marqué si l'amiante est agglomérée au silicate de soude, ce corps agissant alors comme un fondant.

5 - REALISATION DU DISPOSITIF PORTE-CRISTAL.

Pour tester l'uniformité de la température dans la partie centrale du four, nous avons été conduits à effectuer des mesures thermiques portant sur divers échantillons simulant le cristal (cylindre de cuivre, cube de porcelaine...). Dans les conditions les plus défavorables, pour des vitesses de réchauffement compatibles avec nos expériences (de l'ordre de $0,5\text{ }^{\circ}/\text{s}$), les écarts instantanés de température observés entre deux points délimitant l'encombrement des cristaux usuels n'excèdent pas $12\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ces essais encourageants nous ont suggéré d'enfermer le cristal dans une petite enceinte métallique bonne conductrice de la chaleur. Dans ces conditions, comme on le verra au chapitre suivant, le gradient de température au sein du cristal se trouve considérablement réduit, et par ailleurs, on réalise ainsi un bloc standard dans lequel peut se loger un échantillon de dimensions courantes, quelle que soit sa forme. L'ensemble ayant les mêmes caractéristiques extérieures se fixe toujours sur le même dispositif d'accrochage, ce qui facilite sa mise en place. En outre, la masse métallique qui contient le cristal possède ainsi une inertie thermique prépondérante et permet d'atténuer, voire même d'éviter des modifications de programme de chauffe dues à l'utilisation d'échantillons de dimensions et de formes différentes.

Ces considérations nous ont amenés à réaliser le dispositif représenté par la figure I.6.

Il est constitué par une enceinte parallélipipédique en laiton dont deux côtés opposés sont amovibles; sur l'un d'eux est aménagée une fenêtre fermée par un disque de quartz. Le cristal et les thermocouples sont fixés sur l'autre face au niveau de la fenêtre. L'ensemble du dispositif est maintenu dans l'axe du four par un système de tige coulissante en acier inoxydable vissée au couvercle de l'appareil et permettant de régler en hauteur le centrage du bloc porte-cristal. Les cristaux sont fixés dans l'enceinte à l'aide d'une colle (fabriquée par la General Electric Company) ayant de bonnes qualités de conduction thermique. Un écran en clinquant de laiton fixé sur la partie avant du bloc de laiton permet de masquer le rayonnement infra-rouge des parois intérieures de l'appareil lorsqu'elles sont portées à une assez haute température.

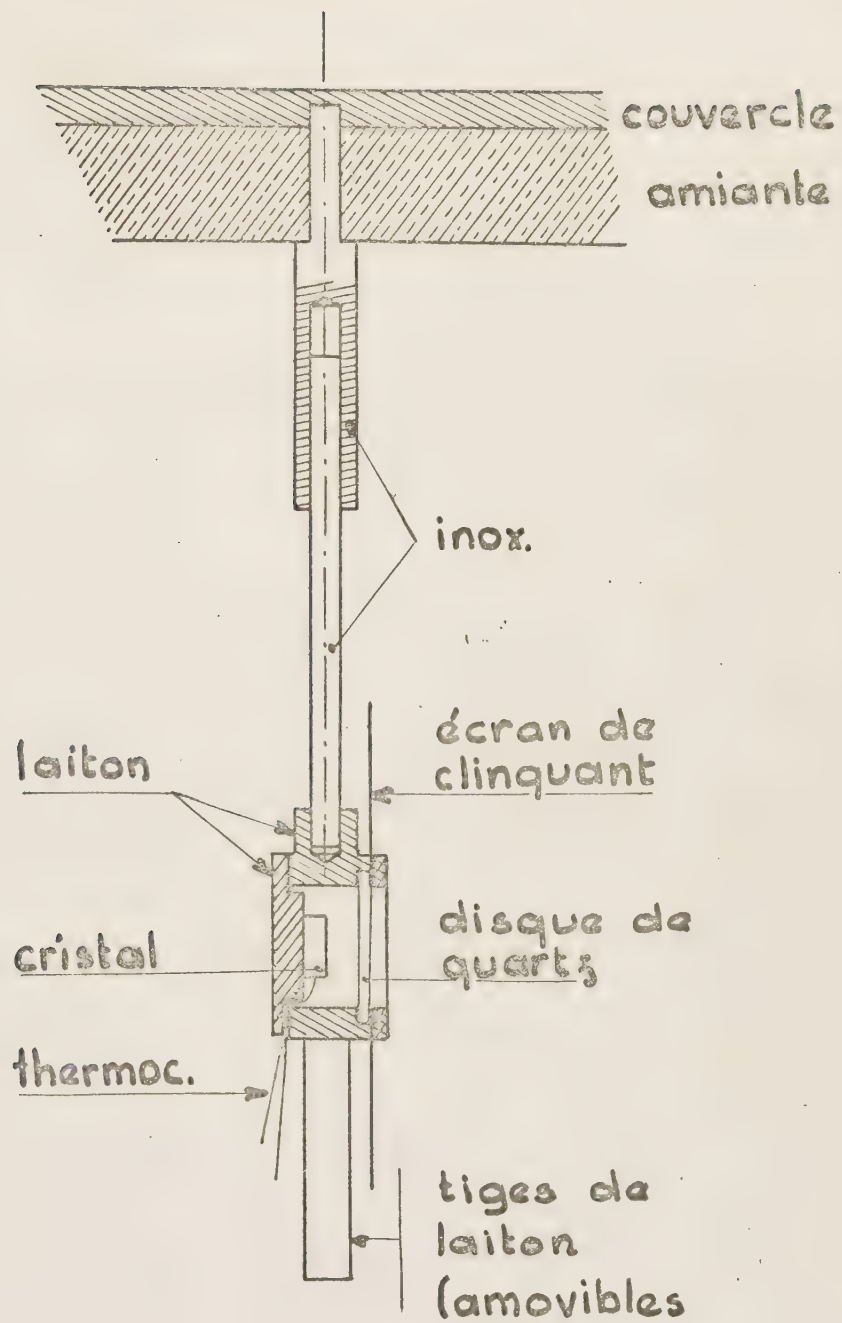


Figure I-6 : Dispositif porte-cristal.

CHAPITRE II

ESSAIS PRELIMINAIRES ET MISE AU POINT DE L'APPAREIL.

I - CONTROLE DE L'UNIFORMITE DE LA TEMPERATURE.

Les essais thermométriques effectués ont montré que l'équilibre thermique de l'enceinte porte-cristal s'établit quasi-instantanément, ce qui a pour conséquence une amélioration de l'uniformité de la température au sein du cristal. Les essais ont porté sur un cylindre de quartz de la grosseur des cristaux utilisés. Les soudures chaudes des thermocouples étaient logées dans les cavités pratiquées dans le bloc de quartz et y étaient fixées à l'araldite. L'échantillon était placé dans l'enceinte porte-cristal décrite ci-dessus.

Dans ces conditions, nous avons pu établir un programme de vitesse de réchauffement linéaire, les différences instantanées de température observées entre quatre points délimitant l'encombrement des cristaux usuels étaient de l'ordre de la précision des appareils enregistreurs.

Les mêmes mesures ont été répétées en montant les thermocouples en opposition afin d'améliorer la sensibilité. C'est ainsi qu'à la vitesse de réchauffement de $0,5\text{ }^{\circ}/\text{s}$ nous avons pu mettre en évidence des écarts de l'ordre de 1° à 2°C au maximum d'un point à l'autre de l'échantillon, ces écarts n'étant d'ailleurs pas très supérieurs à la limite de la précision des mesures.

De nombreux autres essais ont permis de constater :

- que le gradient de température dans une région déterminée de l'échantillon croît avec la vitesse de réchauffement et qu'il ne dépend

pratiquement pas de la température au-dessus de 0°C ,

- que les écarts les plus élevés (2°C environ) se produisent dans la gamme de température -196°C à -50°C .

Ces écarts proviennent :

- de la mauvaise conductibilité thermique du cristal,
- des courants de convection probables,
- de l'apport d'énergie thermique par les fils des thermocouples et par leur isolant. Pour réduire ce dernier effet, les gaines isolantes ont été remplacées par une mince couche de vernis.

2 - REGLAGE DU PROGRAMME DE RECHAUFFEMENT.

Les caractéristiques thermiques de l'appareil sont telles que lorsqu'on applique aux bornes de la corde résistante une tension de 185 volts, on obtient une vitesse de réchauffement linéaire de l'ordre de $0,55^{\circ}/\text{s}$. Ceci correspond à la charge maximale que peut supporter sans défaillance l'élément chauffant.

Pour réaliser des vitesses de réchauffement plus faibles, nous avons été amenés à fixer sur le porte-cristal des tiges de laiton plongeant plus ou moins profondément dans l'azote liquide contenu dans le vase (v). Dans ces conditions nous opérons de la manière suivante :

- L'appareil purgé est préalablement refroidi par un courant d'azote sec barbotant dans de l'azote liquide.

- Nous procédons ensuite à une immersion prolongée du cristal afin d'abaisser davantage la température du four. Pour ce faire, on alimente alors régulièrement le vase (v) en azote liquide.

- Durant le réchauffement, le vase (v) est progressivement descendu et maintenu pendant un certain temps à des hauteurs repérées à l'aide d'un index fixé sur la tige de son support. La durée de retenue aux positions dépend de la valeur de la vitesse de réchauffement que l'on veut obtenir. La présence des tiges de laiton immergées dans l'azote liquide

du vase (v) permettent d'éviter une remontée brusque de la température au début de la descente du vase.

Le chauffage électrique est établi au début, au cours ou à la fin de la descente du vase suivant le programme de réchauffement.

Exemple de Programme pour vitesse de réchauffement égale à 0,12 °/s.

Tableau I.1

Position de l'index	Température initiale	Température atteinte au moment du changement de position.	Durée de retenue aux positions de l'index.
(1)	- 196 °C	- 149 °C	6 mn 23 s à partir du début du réchauffement
(2)	- 149 °C	- 122 °C	3 mn 53 s
(3)	- 122 °C	- 84 °C	5 mn 17 s
(4) Vase (v) complètement descendu dans l'enceinte B volet fermé	- 84 °C	- 69 °C	2 mn 5 s
Etablissement du chauffage à tension constante (V = 70 volts)	- 69 °C	Jusqu'à + 100°C environ.	

3 - ESSAIS DE THERMOLUMINESCENCE.

Ces premiers essais ont permis de tester l'appareil. Ils ont porté sur un échantillon de chaux pulvérulente contenant du gallium dont les pics de thermoluminescence ont été déterminés par SCHWARTZ /II.14/.

La poudre était répartie en couche fine sur une plaquette de laiton ayant les dimensions des monocristaux usuels. Cet échantillon était

disposé dans l'enceinte porte-cristal et en contact avec un thermocouple Chromel-Alumel. L'excitation était produite par le brûleur d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression de 125 watts (Mazda MA 125) dont on utilise le flux total. Pour mesurer l'intensité de thermoluminescence, nous avons utilisé un photomultiplicateur E.M.I. type 9526 B (courbe de sensibilité S 13). Un enregistreur Sefram type Nanograph NG 2 à deux voies permettait d'enregistrer simultanément la température.

Dans ces conditions, nous avons obtenu des résultats très voisins de ceux trouvés par SCHWARTZ en utilisant un autre dispositif adapté spécialement à l'étude des poudres.

Les températures des pics sont indiquées ci-dessous :

T mesurées dans ce travail	- 159 °C	- 90 °C	- 54 °C
T mesurées par Schwartz	- 160 °C	- 93 °C	- 56 °C

Les vitesses de réchauffement étaient sensiblement les mêmes dans les deux séries de mesures (de l'ordre de 0,5 °/s).

Les premiers résultats nous ont permis de constater que l'appareil était fonctionnel.

Il faut ajouter que les courbes de thermoluminescence obtenues sont très reproductibles et que pour les cristaux assez luminescents, on peut explorer la gamme de température comprise entre -196 °C et +250 °C sans être gêné par l'émission infra-rouge de la paroi interne du four.

CHAPITRE III

MESURES EFFECTUEES.

1 - COURBES DE THERMOLUMINESCENCE.

Pour tracer ces courbes, nous avons utilisé l'ensemble récepteur constitué par le photomultiplicateur EMI et l'enregistreur Sefram décrits au chapitre précédent. Comme sources d'excitation, nous nous sommes toujours servis de lampes à vapeur de mercure : soit à haute pression (brûleur de lampe Mazda MA 125), soit à basse pression (lampe spectrale Philips n° 93109).

Le rayonnement global de la source excitatrice était réfléchi par le miroir (m) du dispositif d'observation et d'irradiation (figure I.2) vers le système optique destiné à concentrer le flux sur le cristal. On formait l'image de la source légèrement derrière celui-ci afin qu'il soit éclairé en totalité et uniformément. L'excitation qui durait de dix à quinze minutes afin d'obtenir la saturation, avait lieu pendant l'immersion du cristal. En fin d'excitation, on retirait le miroir (m) afin que le flux de luminescence tombe directement sur la cathode du photomultiplicateur. Il fallait prendre soin de ne procéder au réchauffement du cristal que vers la fin du déclin de la phosphorescence ; l'on pouvait alors enregistrer les pics de thermoluminescence.

2 - SPECTRES DE THERMOLUMINESCENCE.

Pour étudier les spectres de thermoluminescence, nous avons utilisé le même dispositif, mais la lumière émise par le cristal passait alors à travers un monochromateur Hilger et Watts type D 285-3, équipé d'un prisme

de quartz, derrière la fente de sortie duquel se trouvait le photomultiplicateur EMI déjà décrit. Il fallait corriger les résultats bruts en tenant compte d'une part de la variation de l'intensité de la lumière pendant l'enregistrement du spectre, et d'autre part de la sélectivité de l'ensemble récepteur. Nous avons donc été amenés à étalonner cet ensemble en utilisant comme source une lampe à incandescence à filament de tungstène qui dans des conditions de fonctionnement bien déterminées reproduit l'illuminant A, sa répartition spectrale énergétique étant alors identique à celle du corps noir porté à la température de 2854 K (avec $C_2 = 1,438.10^{-2} \text{ m.K}$). Les spectres obtenus sont reproduits dans la deuxième partie de ce mémoire.

Pour l'étude des pics fugaces, c'est-à-dire apparaissant dans un domaine de température étroit, nous avons procédé comme suit :

- Nous maintenions fixe le calage du tambour du monochromateur sur une longueur d'onde λ_i par exemple et nous enregistrons le pic de thermoluminescence correspondant, de maximum d'intensité Y_i , dans ces conditions, puis nous répétons la même opération pour une autre longueur d'onde λ_j qui donnait un maximum Y_j et ainsi de suite.

On obtenait alors les différentes intensités Y_n en fonction de λ_n .

Remarquons que, dans ce cas, si l'on observe le réchauffement avec les mêmes vitesses dans les mêmes conditions, on évite les corrections dues à la variation de l'intensité des pics en fonction de la température. Mais une telle façon de faire n'est valable que si les maximums d'intensité des pics n'évoluent pas d'une expérience à l'autre (ce que l'on ne peut assurer en raison du vieillissement du cristal).

3 - SPECTRES D'EXCITATION ET DE FLUORESCENCE.

Pour étudier les spectres d'excitation nous avons utilisé le même dispositif moyennant les modifications suivantes :

- Le miroir (m) est remplacé par un autre du même type au centre duquel est aménagé une ouverture qui laisse passer la lumière émise par le cristal.

- En outre, on disposait entre la source excitatrice et le miroir (m) un monochromateur Hilger et Watts D 285.303.

Le même montage a servi à l'étude des spectres d'émission avec l'adjonction d'un deuxième monochromateur sur le trajet du faisceau de fluorescence.

Afin de tenir compte de l'effet de la lumière parasite due à la source, nous avons après enregistrement des spectres d'excitation ou de fluorescence du cristal, effectué les mêmes mesures dans les mêmes conditions en disposant à la place du cristal un diffuseur ayant une surface équivalente (quartz ou silice non fluorescents). Par différence, on obtenait les intensités cherchées.

Pour étudier les spectres à des températures intermédiaires entre -196°C et la température ordinaire, nous fixions le vase à l'une des positions marquées par l'index et nous attendions chaque fois que l'équilibre thermique se réalise. En établissant un léger débit d'azote sec barbotant dans de l'azote liquide, il était possible de maintenir la température presque constante pendant une vingtaine de minutes, ce qui permettait d'enregistrer convenablement les spectres.

DEUXIEME PARTIE

THERMOLUMINESCENCE DES CRISTAUX COLORES D'OXYDE
DE CALCIUM.

INTRODUCTION.

La présente étude a porté sur la thermoluminescence de monocristaux d'oxyde de calcium et d'une façon plus détaillée sur celle des cristallites d'oxyde de calcium colorés.

Ces derniers sont préparés à partir d'une variété convenablement choisie de Carbonate de Calcium ($\text{CO}_3 \text{Ca}$) par fusion d'arc. Ils ont été fournis par la Société SPICER Ltd. Lorsque les cristallites de CaO ont subi une irradiation aux neutrons, ils peuvent posséder des centres F^+ constitués par une vacance d'anion ayant capturé un électron. Les monocristaux de chaux peuvent être également colorés par électrolyse, ils contiennent alors des centres F : vacance d'anion contenant deux électrons piégés. Les centres F^+ possèdent des propriétés paramagnétiques ce qui a permis de les identifier dans les oxydes alcalino-terreux par résonance magnétique /II. 1/.

Dans ces cristallites, l'ion oxygène adjacent au cation vacant peut fixer un trou pour former alors un centre V_1 ; lorsqu'il en piège deux on obtient un centre V_2 /II. 2/.

Nous n'étudions ici que les propriétés optiques de cristallites d'oxyde de calcium colorés possédant uniquement des centres F et des centres F^+ .

Ces cristallites sont très thermoluminescents et ils possèdent une forte phosphorescence à la température de l'azote liquide.

Nous reviendrons sur ce dernier point ultérieurement.

La courbe (Fig. II. 1) qui représente la variation de l'intensité de l'émission globale de thermoluminescence en fonction de la température, présente essentiellement trois maximums :

- Un premier pic très aigu et moyennement intense vers -180°C .
- Un second pic plus étalé et beaucoup plus faible que le premier vers -125°C .
- Un troisième pic plus large et plus intense que les deux autres vers $+57^{\circ}\text{C}$.

Les mesures ont porté sur plusieurs échantillons de cristaux colorés, mais nous n'avons pas observé de différence entre les positions des pics. Les seuls écarts enregistrés sont de l'ordre de la précision des mesures.

Notons aussi que l'emplacement de ces pics ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation; on constate également qu'ils ont lieu aux mêmes températures pour les différentes bandes émises, quand celles-ci sont excitées.

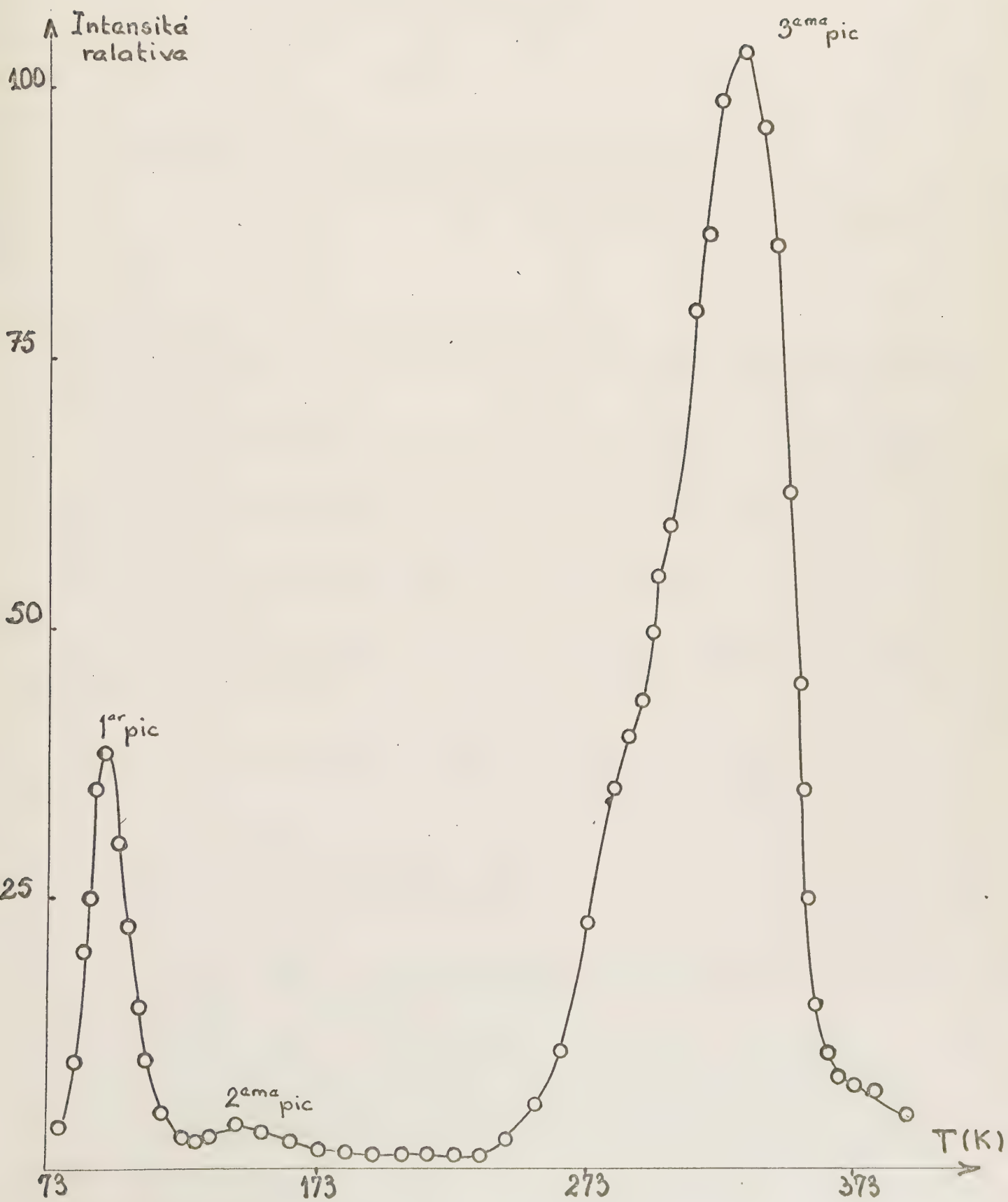


Figure II-1 : Courbe de thermoluminescence de cristal coloré de CaO

CHAPITRE I

RAPPELS SUR QUELQUES METHODES DE CALCUL DES PROFONDEURS DE PIEGES.

1 - PRINCIPALES METHODES DE DETERMINATION DES PROFONDEURS DE PIEGES.

La théorie de la thermoluminescence développée par RANDALL et WILKINS /II.3/ permet d'obtenir la profondeur des pièges intervenant dans la thermoluminescence par plusieurs méthodes.

Nous indiquerons quelques-unes d'entre elles.

L'intensité émise, pour un mécanisme monomoléculaire est donnée par la formule :

$$I = n_0 s e^{-\frac{E}{kT}} \exp \left[- \int_{T_0}^T s e^{-\frac{E}{kT}} \frac{dT}{\beta} \right]$$

où E représente la profondeur du piège,

β la vitesse de réchauffement.

Ceci conduit en explicitant $\frac{dI}{dT} = 0$ au maximum du pic de thermoluminescence à l'expression :

$$E = \frac{I_K^* T^{*2}}{n^* \beta}$$

Les astérisques désignent les valeurs prises au maximum du pic.

Pour un mécanisme bimoléculaire on a :

$$I = - \frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} s e^{-\frac{E}{kT}}$$

N étant le poids total de pièges,

n le nombre de pièges remplis,

s le facteur de fréquence,

β la vitesse de chauffage.

Lorsqu'on choisit une vitesse de réchauffement linéaire, c'est-à-dire $\frac{dT}{dt} = \beta$ constante, on obtient alors :

$$I = \frac{N s e^{-\frac{E}{kT}}}{\left(1 + \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{kT}} dt\right)^2}$$

De même $\frac{dI}{dT} = 0$ au maximum donne $E = \frac{2 T^* k T^{*2}}{\int_{T^*}^{\infty} I dt}$

a) Méthode de variation de la vitesse de chauffage /II.4/

Elle est une application de la formule

$$\frac{E}{k T_m^2} = s e^{-\frac{E}{T_m^2}}$$

qui lie la profondeur des pièges E à la température T_m au maximum de l'intensité de thermoluminescence. D'où :

$$\log_{10} \frac{\beta}{T_m^2} = \log_{10} \frac{ks}{E} - \frac{E}{k T_m} \log_{10} e$$

La pente de la droite moyenne décrivant la courbe $\text{Log} \frac{\beta}{T_m^2} = f\left(\frac{1}{T_m}\right)$ permet d'aboutir à E.

La valeur de s s'obtient en considérant la valeur de la fonction à l'origine.

b) Méthode de GROSSWEINER /II.5/

La méthode part également de la formule de RANDALL et WILKINS. Elle fait intervenir la température T_g du maximum du pic et la température T_1 correspondant à celle pour laquelle la branche ascendante atteint une ordonnée égale à la moitié de l'ordonnée maximale. On a :

$$\frac{E}{k} = \frac{s}{\beta} T_g^2 e^{-\frac{E}{kT_g}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_g} \right)} e^{\int_{T_1}^{T_g} \frac{s}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} dT}$$

Par substitution et intégration par partie et en éliminant les termes négligeables, on obtient :

$$e^{-\frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_g} \right)} = 1,693$$

d'où :

$$E = 1,51 K \cdot \frac{T_g \cdot T_1}{T_g - T_1}$$

$$s = \frac{3 T_1 \beta e^{-\frac{E}{kT_1}}}{2 (T_g (T_g - T_1))}$$

c) Méthode de HALPERIN et BRANER /II.6/

Cette méthode est fondée sur la symétrie du pic de thermoluminescence qui dépend des probabilités de transition et du rapport du nombre de pièges au nombre de centres luminescents.

Soit T_1 la température à laquelle la branche ascendante atteint une ordonnée égale à la moitié du maximum, T_2 celle correspondant à la mi-hauteur sur la branche descendante et T_g la température du maximum de thermoluminescence.

On note : $\omega = T_2 - T_1$ et $\delta = T_2 - T_g$

$$\mu = \frac{\delta}{\omega} \text{ et } \Delta = \frac{2 k T_g}{E}$$

Pour une cinétique du 1er ordre $\mu \leq e^{-1}(1+\Delta)$
et on a :

$$E_1 = \frac{1,72}{\omega - \delta} (1 - 2,58 \Delta) T_g^2$$

Pour une cinétique du 2e ordre $\mu > e^{-1}(1+\Delta)$
et

$$E_2 = \frac{2}{\omega - \delta} (1 - 3 \Delta) K T_g^2$$

L'application de la méthode nécessite une symétrie qui réponde à la condition :

$$T_g - 12 (\omega - \delta) > 0$$

d) Méthode statistique pour le calcul des profondeurs de pièges.

Cette méthode récente a été mise au point par V. MAXIA, S. ONNIS et A. RUCCI /II. 7/.

Théorie : La méthode repose sur l'exploitation de la formule :

$$-\frac{dn_i}{dt} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \frac{B_i n m_i}{A(N-n) + B_i m_i} \quad (\text{II. 1})$$

proposée d'abord par ANTONOV-ROMANOWSKY /II. 8/ et LUCHTCHIK /II. 9/
Elle est valable lorsque n'intervient qu'une seule espèce de pièges

électroniques alors que les trous sont liés à plusieurs types de centres luminogènes. On admet en outre que la recombinaison n'affecte qu'un seul centre à la fois, c'est-à-dire que les pics de thermoluminescence sont séparés.

La liste des symboles utilisés est la suivante :

m_i (cm^{-3}), concentration des trous quittant le $i^{\text{ème}}$ type de centre luminescent.

s (sec^{-1}), facteur de fréquence.

E (eV), énergie d'activation thermique.

A et B_i ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$), facteurs de probabilité, respectivement pour le repiégeage et pour la recombinaison avec le $i^{\text{ème}}$ type de centre.

N (cm^{-3}), concentration des électrons piégés.

t , temps ; T , température absolue.

Les concentrations n et m doivent satisfaire les conditions :

$$n - m_i = n_o - m_{io} \quad (\text{II. 2})$$

où l'indice o se rapporte aux valeurs initiales.

Il est évident, d'autre part, que des équations analogues à (II. 1) et (II. 2) peuvent être écrites dans le cas où des trous sont libérés et où les centres électroniques donnent lieu à une recombinaison.

Quand différentes voies de recombinaison agissent simultanément, l'équation (II. 1) doit être remplacée par :

$$-\frac{dm_i}{dt} = s \exp(-E/kT) \frac{B_i m_i n}{A(N-n) + \sum_{j=-p}^{+q} B_{i+j} m_{i+j}} \quad (\text{II. 1'})$$

Avec la condition :

$$n - \sum_{j=-p}^{+q} m_{i+j} = n_o - \sum_{j=-p}^{+q} m_{i+j,o} \quad (\text{II. 2'})$$

L'équation (II. 1') concerne $p + q + 1$ pics de "glow curve" superposés, mais elle peut aussi s'appliquer quand certaines transitions sont non radiatives.

La méthode exposée ci-dessous ressemble, par certains aspects à celle de MAY et PARTRIDGE ^{/II. 10/}. Mais elle n'utilise pas une symétrie d'ordre fractionnaire qui doit être considérée comme une approche semi-empirique du problème de la thermoluminescence.

2 - ETUDE DETAILLEE DE LA METHODE STATISTIQUE.

Supposons d'abord que les pics de thermoluminescence ne se recouvrent pas, si bien qu'on peut les étudier séparément à l'aide de l'équation (II. 1).

On considérera par la suite le cas du recouvrement. L'intensité I est alors proportionnelle à $-\frac{dm_i}{dt}$; si la vitesse de chauffage β est constante :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (\text{II. 3})$$

$$\text{on peut poser } -\frac{dm_i}{t} = \alpha I(T) \quad (\text{II. 4})$$

α est un facteur constant dépendant de la géométrie du système expérimental et des unités choisies.

En intégrant l'équation (II. 4) on a :

$$m_i(T) = \alpha \int_T^{T_f} I(T) dT = \alpha S(T) \quad (\text{II. 5})$$

$$m_{i0} = \alpha \int_{T_0}^{T_f} I(T) dT = \alpha S_0 \quad (\text{II. 6})$$

où T_0 et T_f sont respectivement les températures du début et de la fin du pic de thermoluminescence et S_0 et $S(T)$ respectivement l'aire totale et l'aire "finale" de T à T_f .

On peut aussi introduire les aires définies par les équations .

$$n_0 = \alpha \sigma \quad (\text{II. 7})$$

et

$$N = \alpha \Sigma \quad (\text{II. 8})$$

Il faut observer que $S(T)$ et S_0 peuvent être obtenus directement à partir des courbes de thermoluminescence expérimentales, ainsi que σ d'ailleurs.

En réalité, quand il n'y a qu'un seul pic,

$$n_0 = m_{i0} \quad (\text{II. 9})$$

d'où

$$\sigma = S_0 \quad (\text{II. 10})$$

Au contraire, quand il existe plusieurs pics, n_0 est égal à la somme des concentrations initiales m_{i0} correspondant à tous les pics et σ , par conséquent, est l'aire du début du $i^{\text{ème}}$ pic à la fin de la courbe de thermoluminescence.

La figure II.2 précise la signification de ces quantités.

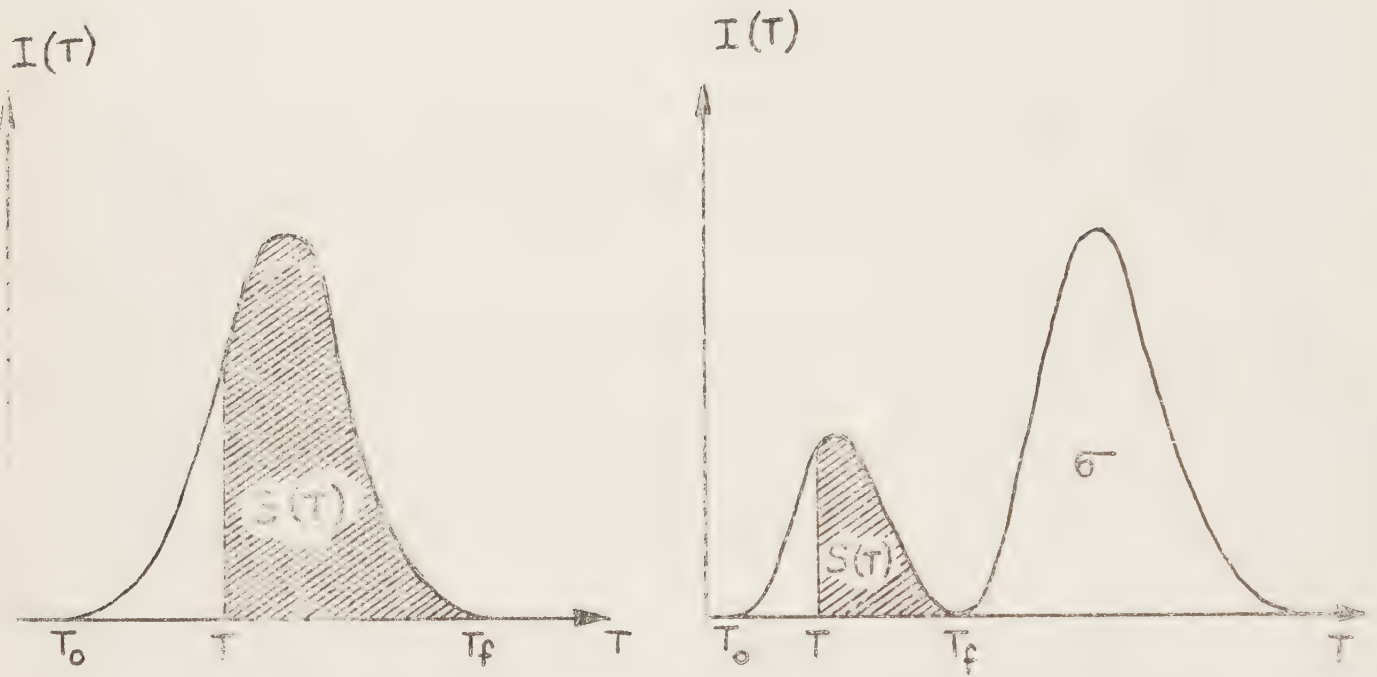


Figure II.2

$S_o = \sigma$ est l'aire totale
du pic

$S_o = \sigma$ est l'aire totale des
deux pics.

En se servant de la relation (II.2) et en posant $B_i = B$ on peut écrire .

$$-\frac{dm_i}{dt} = s \exp(-E/kT) \frac{B m_i n}{A(N-n+m_i) + (B-A)m_i}$$

En introduisant (II.2) dans la relation, soit :

$$n = m_i + n_o - m_{io} , \text{ on a}$$

$$-\frac{dm_i}{dt} = s \exp(-E/kT) \frac{B m_i (m_i + n_o - m_{io})}{A(N-n_o + m_{io}) + (B-A)m_i}$$

En utilisant les équations (II.5), (II.6), (II.7), (II.8), il vient :

$$-\frac{dm_i}{dt} \cdot \frac{1}{\alpha} = s \exp(-E/kT) \frac{B \frac{m_i}{\alpha} \left[\frac{m_i}{\alpha} + \frac{n_o}{\alpha} - \frac{m_{io}}{\alpha} \right]}{A \left[\frac{N}{\alpha} - \frac{n_o}{\alpha} + \frac{m_{io}}{\alpha} \right] + (B-A) \frac{m_i}{\alpha}}$$

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{dm_i}{dt} = s \exp(-E/kT) \frac{BS(T) \left[(S(T) + \sigma - S_o) \right]}{A (\sum - \sigma + S_o) + (B-A)S(T)}$$

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{dm_i}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \frac{dm_i}{dT} = -\alpha \beta I(T)$$

d'où

$$\beta I(T) = s \exp(-E/kT) \frac{BS(T) \left[(S(T) + \sigma - S_o) \right]}{A (\sum - \sigma + S_o) + (B-A)S(T)} \quad (\text{II.1 bis})$$

On pose

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{B - A}{A (\sum - \sigma + S_o)} \quad (\text{II.12})$$

Soit

$$\cos \theta = \frac{A (\sum - \sigma + S_o)}{\sqrt{A^2 (\sum - \sigma + S_o)^2 + (B-A)^2}}$$

$$\sin \theta = \frac{B - A}{\sqrt{(\sum - \sigma + S_o)^2 + (B-A)^2}}$$

$$(1 \text{ bis}) \text{ devient } \frac{Bs}{\beta} \exp(-E/kT) = \frac{I(T) \left[A (\sum - \sigma + S_o) + (B-A)S(T) \right]}{S^2(T) + (\sigma - S_o)S(T)}$$

$$\text{où } \frac{B_s}{\beta} \exp(-E/kT) = \frac{I(T) [\cos \Theta + \sin \Theta S(T)]}{S^2(T) + (\overline{S} - S_0) S(T)} \sqrt{A^2 (\overline{S} - S_0)^2 + (B-A)^2}$$

On pose :

$$\Delta = \overline{S} - S_0 \quad (\text{II. 13})$$

d'où :

$$\frac{B_s}{\beta} \exp(-E/kT) \frac{1}{\sqrt{A^2 (\overline{S} - S_0)^2 + (B-A)^2}} = \frac{I(T) [\cos \Theta + \sin \Theta S(T)]}{S^2(T) + \Delta S(T)}$$

En prenant les logarithmes des deux membres, on obtient :

$$\text{Log} \left\{ \frac{I(T) [\cos \Theta + \sin \Theta S(T)]}{S^2(T) + \Delta S(T)} \right\} = - \frac{E}{kT} + \mu \quad (\text{II. 11})$$

Avec :

$$\mu = - \frac{1}{2} \text{Log} \left\{ \left(\frac{\beta}{B_s} \right)^2 \left[A^2 (\overline{S} - S_0)^2 + (B-A)^2 \right] \right\} \quad (\text{II. 14})$$

Considérons alors la quantité :

$$y = \text{Log} \left\{ I(T) \frac{\cos \Theta + \sin \Theta S(T)}{S^2(T) + \Delta S(T)} \right\} \quad (\text{II. 15})$$

Si Θ était connu, la relation $y = - \frac{E}{kT} + \mu$ serait linéaire en

$$x = \frac{1}{T} \quad (\text{II. 16})$$

Et la pente de la droite représentative donnerait E. Tous les autres paramètres qui interviennent dans le premier membre de (II. 11)

peuvent être obtenus à partir de l'enregistrement de la courbe de thermoluminescence. Le problème consiste donc à déterminer Θ de façon que le comportement de $y = f(x)$ soit linéaire.

Les théories statistiques fournissent la solution.

Elles font intervenir les notions de variance et de covariante.

On appelle covariance l'expression :

$$\text{Cov}(x, y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_0)(y_i - y_0) \quad (\text{II. 17})$$

On définit les variances :

$$V(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2 \quad (\text{II. 18})$$

$$V(y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2 \quad (\text{II. 19})$$

où x_0 et y_0 sont les moyennes de x_i et y_i .

$$x_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{II. 20})$$

$$y_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (\text{II. 21})$$

Les x_i et y_i sont les valeurs correspondant à une valeur donnée de Θ et à un ensemble de n valeurs de T .

On appelle coefficient de corrélation la quantité :

$$\rho = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sqrt{V(x) \cdot V(y)}} \quad (\text{II. 22})$$

On démontre que la valeur Θ_0 qui rend la fonction y linéaire est celle qui rend $|\rho|$ ou ρ^2 égale à l'unité (valeur rectifiante).

En utilisant cette valeur de Θ_0 , le coefficient angulaire de la droite $y = -\frac{E}{k}x + \mu$ fournit l'énergie d'activation, l'ordonnée à l'origine est μ .

$$E = -k \frac{\text{cov}(x, y)}{V(x)} = -\frac{k v(y)}{\text{cov}(x, y)} \quad (\text{II. 23})$$

Il reste à déterminer le rapport A/B et le facteur de fréquence s . Pour cela, on utilise les équations (II. 12), (II. 13), (II. 14) qui fournissent les relations :

$$\frac{A}{B} = \frac{1}{1 + (\sum - \Delta) \text{tg } \Theta} \quad (\text{II. 24})$$

$$s = (1 - \frac{A}{B}) \frac{\beta}{\sin \Theta} \exp \mu \quad (\text{II. 25})$$

L'équation (II. 24) nécessite la connaissance de $\sum$ qui, contrairement à Δ et Θ ne peut pas être obtenu à partir des courbes de "glow".

On peut remarquer cependant que $\sum$ est presque proportionnel à la concentration des pièges, sa valeur dépasse certainement celle de σ qui est proportionnelle à la concentration des électrons piégés.

Si l'on pousse l'excitation du cristal jusqu'à saturation, on a :

$$\sum = \sigma \quad (\text{II. 26})$$

Quand on considère un pic isolé, on peut écrire $\sigma = S_0$, $\Delta = 0$ et

$$\Sigma - \Delta = \Sigma - \sigma + S_0 \text{ (aire totale).}$$

Alors :

$$\frac{A}{B} = \frac{1}{1 + S_0 \operatorname{tg} \Theta} \quad (\text{II. 24'})$$

Le rapport A/B , en général, est petit devant l'unité et l'erreur commise sur ce rapport influe très peu sur s qui dépend surtout de $\exp \mu$.

Il reste à traiter le cas où les pics de thermoluminescence se superposent.

Si le recouvrement n'est que partiel, on peut essayer d'analyser séparément la partie ascendante et la partie descendante de la courbe, décomposer en pics simples et essayer d'appliquer la méthode précédente à ces pics.

Si le recouvrement est important, il faut utiliser l'équation (II. 1').

En procédant comme précédemment, on obtient la relation :

$$\operatorname{Log} \left\{ I(T) \frac{\cos \Theta + \sin \Theta S(T) + U(T)}{S^2(T) + S(T)\Delta + S(T)V(T)} \right\} = \frac{E}{kT} + \mu \quad (\text{II. 25'})$$

où Θ , Δ et μ sont donnés par les équations (II. 12), (II. 13), (II. 14), alors que :

$$U(T) = \sum_{\substack{j=-p \\ j \neq 0}}^{+q} \left[A(m_{i+j} - m_{i+j,0}) + B_{i+j} m_{i+j} \right] \cdot \left\{ \alpha \left[A^2 (\Sigma - \sigma + S_0)^2 + (B_i - A)^2 \right]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (\text{II. 27})$$

$$V(T) = \alpha^{-1} \sum_{\substack{j=-p \\ j \neq 0}}^{+q} (m_{i+j} - m_{i+j,0}) \quad (\text{II. 28})$$

Il est nécessaire ici de connaître outre S , les quantités U et V qui ne peuvent pas être fournies par les courbes de thermoluminescence. Les auteurs n'indiquent pas comment on peut les calculer et ne fournissent pas d'exemple traitant ce cas complexe. Il en résulte que sauf amélioration ultérieure, la méthode statistique exposée ci-dessus ne permet de traiter que le cas de pics de thermoluminescence simples.

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA METHODE STATISTIQUE.

1 - PROFONDEURS DE PIEGES CORRESPONDANT AU PREMIER PIC DE THERMOLUMINESCENCE.

Nous avons appliqué la méthode au calcul de la profondeur de piège E du maximum de thermoluminescence à -179°C du monocristal CaO contenant des centres F et F^{+} . Ce maximum est parfaitement isolé. De plus, nous nous trouvons dans le cas où la détermination de E par d'autres procédés est très délicate.

En effet, le pic est presque symétrique par rapport à un axe passant par le sommet, ce qui rend peu précises les méthodes de HALPERIN /II. 6/ et de GROSSWEINER /II. 5/ fondées sur la dissymétrie des courbes; d'autre part, la méthode de la variation de la vitesse de chauffage /II. 4/ s'applique mal car le maximum est situé trop près de la température de l'azote liquide si bien que dès qu'on sort le cristal de l'azote, le réchauffement naturel impose jusqu'à -180°C une vitesse minimale voisine de la vitesse habituelle.

Pour appliquer correctement la méthode statistique, il faut lisser la courbe expérimentale de façon à éliminer les fluctuations dues au courant d'obscurité du photomultiplicateur et déterminer un nombre de points expérimentaux suffisant, une cinquantaine au minimum, ce qui nécessite un enregistrement étalé en température.

D'autre part, $I(T)$ aux températures élevées, tend exponentiellement vers zéro (tout au moins si le pic n'est pas perturbé, ce qui est rarement le cas). Par conséquent, les valeurs de $I(T)$ et celles de $S(T)$ correspondantes sont affectées d'erreurs croissantes

Le rapport figurant dans le logarithme de l'expression (II.11) acquiert une importance grandissante dans le calcul de $\text{cov}(x, y)$ précisément au moment où les erreurs s'accroissent.

Pour cette raison, les auteurs conseillent d'arrêter le calcul à la température T_n telle que $S(T_n)$ représente 10 % de l'aire totale du pic. Nous vérifierons ultérieurement le bien-fondé de cette précaution.

Les calculs ne peuvent se faire qu'à l'ordinateur, on calcule $\rho = f(\Theta)$ pour différentes valeurs de Θ et l'on choisit celle qui correspond au maximum de $|\rho|$. Lorsque la corrélation est très bonne, il peut arriver que la fonction $\rho = f(\Theta)$ présente un méplat accentué et qu'on puisse hésiter sur le choix de Θ_0 . Nous en indiquerons un exemple dans la suite.

La détermination de $S(T)$ se fait simplement par la méthode des trapèzes.

Le tableau II.1 indique les données expérimentales et les valeurs de μ , le tableau II.2 est extrait du calcul de ρ et de E .

La figure II.3 représente la courbe $y = f(x)$.

Ainsi pour $\beta = 0,31^\circ/\text{s}$ et 55 valeurs de T , soit en s'arrêtant à $T_f = 104\text{ K}$, $\Theta = 0,002$ radian.

$$\begin{aligned}\rho_{\max} &= -0,999638, & E &= 0,1249\text{ eV} \\ \mu_{\text{moyen}} &= 6,71 & s &= 1,09 \cdot 10^5 \\ \frac{A}{B} &= 0,146.\end{aligned}$$

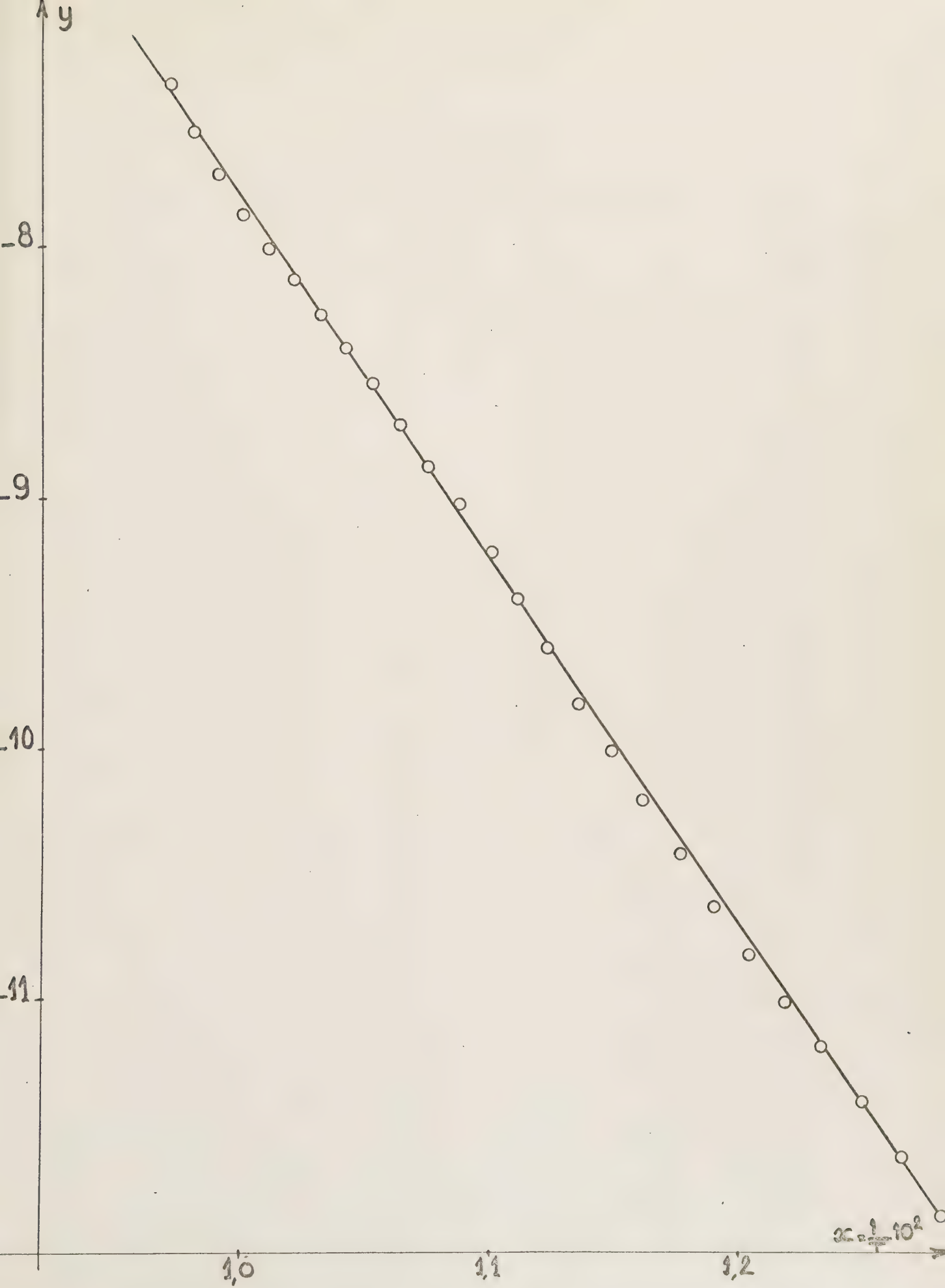


Figure II-3 : Courbe $Y = f(x)$ (Formule II-11).

Tableau II.1

Pic de thermoluminescence expérimental.

T(K)	x	I(T)	S(T)	y	μ	I(T) calculé d'après R et W.
77	0,012987	7	2918,9	-12,08955	6,74993	7,206
77,5	0,012903	7,7	2911,9	-11,99149	6,72645	8,114
78	0,012321	8,7	2904,2	-11,86635	6,70160	9,119
78,5	0,012739	9,7	2895,5	-11,75410	6,67549	10,298
79	0,012658	11	2885,8	-11,62448	6,63805	11,451
79,5	0,012579	12,2	2874,8	-11,51656	6,63048	12,794
80	0,012500	13,7	2862,6	-11,39571	6,63729	14,266
80,5	0,012422	15,2	2848,9	-11,28630	6,73407	15,875
81	0,012346	16,7	2835,7	-11,18504	6,72310	17,624
81,5	0,012270	18,2	2817,0	-11,09323	6,70603	19,537
82	0,012195	19,7	2798,8	-11,00657	6,68416	21,604
82,5	0,012121	21,5	2779,1	-10,91100	6,67252	23,836
83	0,012048	23,2	2757,6	-10,82594	6,65165	26,239
83,5	0,011976	25,5	2734,4	-10,72157	6,65126	28,817
84	0,011905	27,7	2708,9	-10,62809	6,64143	31,570
84,5	0,011834	30,5	2681,2	-10,51991	6,64743	34,499
85	0,011765	33,5	2650,7	-10,41284	6,65351	37,601
85,5	0,011696	36,5	2617,2	-10,31233	6,65422	40,869
86	0,011628	40	2580,7	-10,20445	6,66346	44,293
86,5	0,011561	43	2540,7	-10,11396	6,65644	47,860
87	0,011494	47	2497,7	-10,00511	6,66891	51,552
87,5	0,011429	51	2450,7	- 9,90124	6,67750	55,345
88	0,011364	54,5	2399,7	- 9,81024	6,67431	59,209
88,5	0,011299	59	2345,2	- 9,70393	6,68748	63,111
89	0,011236	64,5	2286,2	- 9,58480	6,71453	67,009
89,5	0,011173	69,2	2221,7	- 9,48065	6,72762	70,857
90	0,011111	73,5	2152,5	- 9,38284	6,73538	74,600
90,5	0,011050	78	2079,0	- 9,28203	6,74714	78,181
91	0,010989	81,5	2001,0	- 9,19236	6,74274	81,534
91,5	0,010929	84,7	1919,5	- 9,10382	6,75017	84,593

Tableau II. 1 (suite)

T (K)	x	I(T)	S(T)	y	μ	I(T) calculé d'après R. et W.
92	0,010870	87,5	1834,8	-9,01667	6,75116	87,286
92,5	0,010811	89,5	1747,3	-8,93454	6,74805	89,542
93	0,010753	91	1657,8	-8,85340	6,74448	91,288
93,5	0,010695	92,5	1566,8	-8,76722	6,74765	92,458
94	0,010638	93	1474,3	-8,68592	6,74642	92,99
94,5	0,010582	92,7	1381,3	-8,60708	6,74361	92,832
95	0,010526	91,5	1288,6	-8,53170	6,73819	91,945
95,5	0,010471	89,5	1197,1	-8,45901	6,73094	90,305
96	0,010417	86,5	1107,6	-8,39187	6,71896	87,905
96,5	0,010363	83	1021,1	-8,32585	6,70669	84,760
97	0,010309	79,5	938,1	-8,25549	6,69956	80,907
97,5	0,010256	76	858,6	-8,18027	6,69809	76,405
98	0,010204	71	782,6	-8,12053	6,68192	71,336
98,5	0,010152	66	711,6	-8,06029	6,66702	65,802
99	0,010101	61	645,6	-8,00041	6,65252	59,923
91,5	0,010050	56,2	584,6	-7,93858	6,64072	53,830
100	0,010000	52,5	528,4	-7,85774	6,64866	47,661
100,5	0,0099502	48,5	475,9	-7,78010	6,65413	41,556
101	0,0099010	44,5	427,4	-7,70218	6,66059	35,648
101,5	0,0098522	41,7	382,9	-7,59644	6,69558	30,057
102	0,0098039	37	341,2	-7,53380	6,68816	24,383
102,5	0,0097561	33,5	304,2	-7,44859	6,70400	20,205
103	0,0097087	30,5	270,7	-7,35161	6,73227	16,673
103,5	0,0096618	27,5	240,2	-7,25645	6,75940	12,512
104		24,5				9,519
104,5		21,7				7,068
105		14,5				5,115
105,5		17,5				3,592
106		15,5				2,466
106,5		14				1,638

Tableau II.1 (suite)

T (K)	x	I(T)	S(T)	y	μ	I(T) calculé d'après R. et W.
107		12,5				1,054
107,5		11,2				0,650
108		10				0,394
108,5		8,7				0,301
109		8				0,127
109,5		7,2				0,068
110		6,5				0,035
110,5		5,7				0,0169
111		5,5				0,0078
111,5		5				0,0035
112		4,5				0,00146
112,5		4,2				0,00056
113		3,9				0,00022
113,5		3,6				0,00013
114		3,5				0,000025

Tableau II.2

Calcul de θ , ρ et E pour le pic
expérimental.

$\theta(\text{radian})$	ρ	E(eV)
0,000	-0,994016	0,165549
0,100	-0,991174	0,105992
0,200	-0,990768	0,105662
0,300	-0,990620	0,105550
0,000	-0,994016	0,165549
0,001	-0,998903	0,133925
0,002	-0,999638	0,124862
0,003	-0,999335	0,120290
0,004	-0,998777	0,117492
0,005	-0,998186	0,115591

Si l'on prend 65 valeurs de T avec $T_f = 109$ K, on obtient $\Theta = 0,004$ radian, $\rho_{\max} = -0,998225$ et $E = 0,1197$ eV, $\mu = 6,58$, $s = 5,14 \cdot 10^4$. La corrélation est moins bonne, la valeur précédente de E semble meilleure.

Au vu de ces résultats, on peut se demander quelle est la valeur de T_f à adopter. En prenant des valeurs de T_f de plus en plus élevées, nous avons constaté que la corrélation devenait de plus en plus mauvaise et que E diminuait rapidement. Ainsi avec 75 valeurs et $T_f = 114$ K, il vient :

$$\rho = -0,983542 \quad \text{et} \quad E = 0,0916 \text{ eV.}$$

Par contre avec 50 valeurs de T et $T_f = 101,5$ K, on trouve :

$$\rho = -0,999607 \quad \text{et} \quad E = 0,1244 \text{ eV,}$$

soit pratiquement la même valeur que celle que nous avons adoptée, ce qui semble indiquer que le choix effectué paraît bon.

Nous avons voulu aller plus loin et vérifier si le pic de thermoluminescence était effectivement simple comme le veut la théorie. Pour cela, nous avons calculé un pic théorique, en partant de la formule de RANDALL et WILKINS /II. 3/.

$$I(T) = n_0 s \exp(-E/kT) \exp \left[- \int_{T_0}^{T_f} \frac{s}{\beta} e^{-\frac{E}{kT}} dT \right] \quad (\text{II. 29})$$

où $n_0 s$ est une constante d'échelle. Nous avons choisi $E = 0,125$ eV $\beta = 0,31$ °/s.

Avec une telle valeur de E , pour que les maximums de la courbe théorique et de la courbe réelle coïncident, il faut s'imposer pour s la valeur $s = 2,58 \cdot 10^5$.

La figure II.4 (tableau II.3) montre que la coïncidence entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est très bonne jusque vers 100 K.

Ensuite, la courbe réelle s'écarte de plus en plus de la courbe théorique. En effectuant la différence des ordonnées on peut mettre en évidence l'amorce du second pic très faible, mais celui-ci ne suffit pas à expliquer l'écart entre les parties descendantes des deux courbes.

De toute façon la lumière de thermoluminescence ne s'éteint jamais complètement. De plus pour le cristal étudié, il existe un maximum de thermoluminescence à la température ambiante qui est très large et peut donc déjà perturber la partie finale du pic considéré. Ceci justifie la limite $T_f = 104$ K choisie dans le calcul.

L'application de la méthode statistique avec 110 valeurs de T fournit :

$$\begin{aligned} \Theta &= 2,030 \text{ radians} & \rho &= -0,99998891 \\ E &= 0,12634 \text{ eV} & \mu_{\text{moyen}} &= 13,52 \quad \text{et} \quad s = 2,575 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

On retrouve la valeur de E à 1 % près et exactement celle de s. Enfin $A/B = -0,000398$. Ce rapport devrait être nul car si l'on fait $A = 0$ dans la formule II.1, on trouve :

$$-\frac{dm_i}{dt} = s n \exp(-E/kT)$$

qui est l'hypothèse fondamentale de RANDALL et WILKINS négligeant tout repiégeage.

On a ainsi vérifié que la méthode statistique s'applique bien à un pic élémentaire et qu'elle s'applique d'autant moins que le pic est plus complexe.

Le tableau II.4 fournit les valeurs de Θ , ρ et E. On remarque

Figure II-4 : Premier pic de thermoluminescence du cristal coloré de CaO.

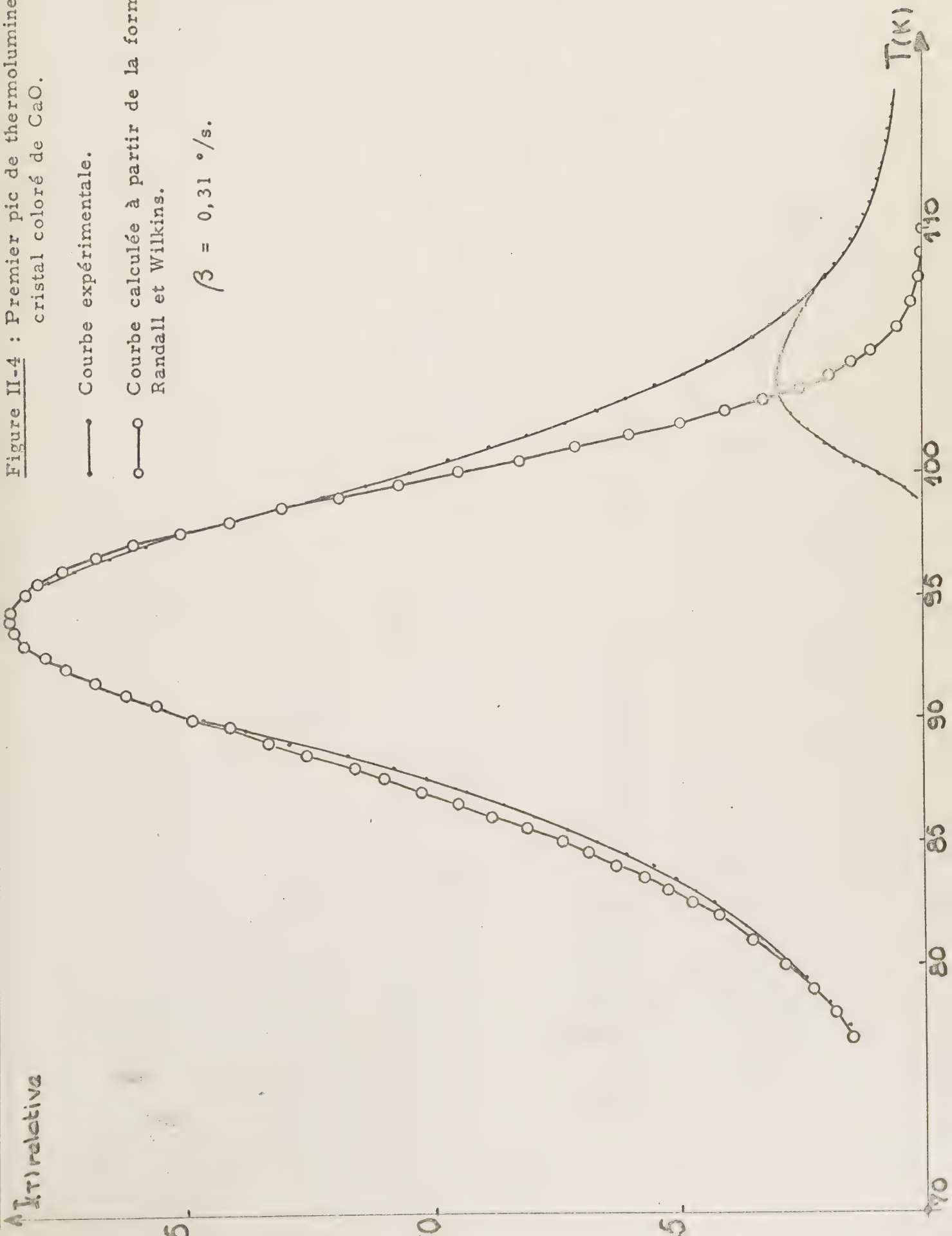


Tableau II.3

Pic de thermoluminescence calculé (valeurs de T , $S_{(T)}$ et $J_{(T)}$ utilisées par l'ordinateur)

T (K)	$S_{(T)}$	I (T)	y	μ
77,125	1242,46	6,834	-5,31270	13,49625
77,375	1240,65	7,252	-5,25187	13,49630
77,625	1238,72	7,692	-5,19141	13,49638
77,875	1236,69	8,154	-5,13145	13,49635
78,125	1234,53	8,640	-5,07181	13,49639
78,375	1232,24	9,151	-5,01249	13,49647
78,625	1229,82	9,687	-4,95360	13,49651
78,875	1227,25	10,249	-4,89512	13,49652
79,125	1224,54	10,839	-4,83694	13,49659
79,375	1221,68	11,457	-4,77915	13,49663
79,625	1218,65	12,104	-4,72173	13,49667
79,875	1215,46	12,781	-4,66469	13,49669
80,125	1212,09	13,490	-4,60792	13,49679
80,375	1208,53	14,230	-4,55159	13,49682
80,625	1204,78	15,000	-4,49551	13,49693
80,875	1200,82	15,811	-4,43982	13,49700
81,125	1196,66	16,653	-4,38447	13,49707
81,375	1192,76	17,531	-4,32983	13,49677
81,625	1187,66	18,445	-4,27473	13,49728
81,875	1182,81	19,396	-4,22036	13,49738
82,125	1177,72	20,385	-4,16632	13,49749
82,375	1172,36	21,412	-4,11261	13,49759
82,625	1166,74	22,479	-4,05917	13,49774
82,875	1160,85	23,585	-4,00609	13,49787
83,125	1154,66	24,731	-3,95329	13,49801
83,375	1148,18	25,917	-3,90083	13,49815
83,625	1141,40	27,144	-3,84865	13,49832
83,875	1134,30	28,411	-3,79679	13,49847
84,125	1126,87	29,719	-3,74521	13,49865
84,375	1119,10	31,067	-3,69394	13,49883

Tableau II. 3 (suite)

T (K)	S (T)	I (T)	y	μ
84,625	1110,98	32,455	-3,64295	13,49903
84,875	1102,51	33,882	-3,59227	13,49922
85,125	1093,68	35,349	-3,54185	13,49944
85,375	1084,46	36,853	-3,49172	13,49967
85,625	1074,86	38,394	-3,44187	13,49991
85,875	1064,87	39,970	-3,39231	13,50015
86,125	1054,47	41,580	-3,34301	13,50042
86,375	1043,67	43,222	-3,29399	13,50069
86,625	1032,45	44,894	-3,24523	13,50098
86,875	1020,80	46,594	-3,19672	13,50130
87,125	1008,72	48,318	-3,14849	13,50161
87,375	996,20	50,064	-3,10050	13,50196
87,625	983,16	51,828	-3,05271	13,50239
87,875	969,76	53,607	-3,00524	13,50275
88,125	955,91	55,397	-2,95802	13,50315
88,375	941,61	57,193	-2,91105	13,50355
88,625	926,86	58,991	-2,86431	13,50398
88,875	911,67	60,786	-2,81782	13,50443
89,125	896,02	62,572	-2,77156	13,50491
89,375	879,94	64,344	-2,72553	13,50540
89,625	863,42	66,094	-2,67976	13,50590
89,875	846,46	67,818	-2,63418	13,50646
90,125	829,09	69,508	-2,58885	13,50702
90,375	811,30	71,157	-2,54372	13,50762
90,625	793,11	72,757	-2,49882	13,50814
90,875	774,53	74,302	-2,45412	13,50891
91,125	755,59	75,783	-2,40964	13,50959
91,375	736,29	77,191	-2,36538	13,51030
91,625	716,66	78,520	-2,32130	13,51106
91,875	696,72	79,761	-2,27742	13,51186

Tableau II.3 (suite)

T (K)	S(T)	I(T)	γ	μ
92,125	676,50	80,905	-2,23375	13,51268
92,375	656,13	81,944	-2,19044	13,51338
92,625	635,30	82,869	-2,14699	13,51445
92,875	614,23	83,674	-2,10361	13,51566
93,125	593,00	84,350	-2,06042	13,51693
93,375	571,78	84,889	-2,01764	13,51800
93,625	550,46	85,285	-1,97502	13,51914
93,875	529,08	85,531	-1,93256	13,52033
94,125	507,67	85,620	-1,89025	13,52160
94,375	486,29	85,548	-1,84811	13,52291
94,625	464,96	85,310	-1,80609	13,52432
94,875	443,74	84,902	-1,76422	13,52579
95,125	422,66	84,322	-1,72246	13,52737
95,375	401,77	83,567	-1,68082	13,52903
95,625	381,11	82,636	-1,63930	13,53079
95,875	360,73	81,532	-1,59787	13,53267
96,125	340,67	80,233	-1,55679	13,53439
96,375	320,97	78,806	-1,51526	13,53677
96,625	301,68	77,192	-1,47407	13,53902
96,875	282,82	75,418	-1,43288	13,54177
97,125	264,45	73,490	-1,39174	13,54407
97,375	246,60	71,417	-1,35060	13,54686
97,625	229,30	69,208	-1,30944	13,54987
97,875	218,72	66,874	-1,29661	13,52475
98,125	202,61	64,426	-1,25757	13,52602
98,375	187,14	61,878	-1,21870	13,52732
98,625	172,33	59,242	-1,18002	13,52863
98,875	158,20	56,534	-1,14151	13,52994
99,125	144,76	53,769	-1,10316	13,53129
99,375	132,02	50,963	-1,06497	13,53267

Tableau II. 3 (suite)

T (K)	S (T)	I (T)	γ	μ
99,625	119,97	48,131	-1,02681	13,53420
99,875	108,72	45,290	-0,98961	13,53495
100,125	98,105	42,455	-0,952008	13,53628
100,375	88,194	39,644	-0,91458	13,53762
100,625	78,975	36,870	-0,87738	13,53892
100,875	70,437	34,150	-0,84036	13,54021
101,125	62,562	31,495	-0,803626	13,54139
101,375	55,332	28,920	-0,76716	13,54249
101,625	48,722	26,437	-0,730929	13,54351
101,875	42,707	24,054	-0,695069	13,54434
102,125	37,251	21,836	-0,656843	13,54771
102,375	32,343	19,629	-0,624158	13,54571
102,625	27,941	17,599	-0,589470	13,54588
102,875	24,016	15,697	-0,555416	13,54558
103,125	20,533	13,926	-0,522013	13,54480
103,375	17,460	12,287	-0,489461	13,54333
103,625	14,764	10,780	-0,457925	13,54101
103,875	12,412	9,402	-0,427756	13,53749
104,125	10,372	8,152	-0,399054	13,53266
104,375	8,615	7,025	-0,372500	13,52585
104,625	7,110	6,015	-0,348688	13,51645
104,875	5,829	5,118		
105,125	4,747	4,325		
105,375	3,839	3,630		
105,625	3,082	3,025		
105,875	2,455	2,503		
106,125	1,941	2,055		
106,375	1,521	1,675		
106,625	1,182	1,354		
106,875	0,910	1,086		

Tableau II.4

Calcul de θ , ρ , E pour le pic théorique.

θ (radian)	ρ	E(eV)	θ (radian)	ρ	E(eV)
0,000	-0,962872	0,224562	1,900	-0,99998744	0,12647712
0,100	-0,996818	0,133726	1,910	-0,99998757	0,12646699
0,200	-0,998775	0,130593	1,920	-0,99998783	0,12645682
0,300	-0,999330	0,129384	1,930	-0,99998802	0,12644656
0,400	-0,999570	0,128729	1,940	-0,99998815	0,12643621
0,500	-0,999693	0,128311	1,950	-0,99998821	0,12642577
0,600	-0,999776	0,128015	1,960	-0,99998821	0,12641522
0,700	-0,999827	0,127791	1,970	-0,99998859	0,12640461
0,800	-0,999863	0,127613	1,980	-0,99998866	0,12639389
0,900	-0,999890	0,127461	1,990	-0,99998859	0,12638305
1,000	-0,999911	0,127336	2,000	-0,99998859	0,12637211
1,100	-0,999923	0,127223	2,010	-0,99998878	0,12636111
1,200	-0,999941	0,127120	2,020	-0,99998885	0,12634995
1,300	-0,999952	0,127024	2,030	-0,99998891	0,12633867
1,400	-0,999961	0,126932	2,040	-0,99998871	0,12632726
1,500	-0,999969	0,126844	2,050	-0,99998878	0,12631577
1,600	-0,999975	0,126755	2,060	-0,99998871	0,12630411
1,700	-0,999980	0,126666	2,070	-0,99998858	0,12629233
1,800	-0,999984	0,126574	2,080	-0,99998832	0,12628040
1,900	-0,999987	0,126477	2,090	-0,99998813	0,12626833
2,000	-0,999988	0,126372	2,100	-0,99998793	0,12625611
2,100	-0,999987	0,126256			
2,200	-0,999984	0,126124			
2,300	-0,999976	0,125970			
2,400	-0,999961	0,125783			
2,500	-0,999932	0,125547			

que E varie seulement de 0,12640 à 0,12629 quand θ varie de 1,97 à 2,07 radians et que ρ fluctue autour du maximum. Cela provient des erreurs d'arrondi dans les calculs, erreurs aléatoires qui peuvent devenir suffisamment importantes, surtout si l'on opère sur un grand nombre de points de la courbe de thermoluminescence, ce qui peut affecter les deux derniers chiffres et peut-être même l'antépénultième.

2 - PROFONDEUR DE PIEGE RELATIVE AU TROISIEME PIC.

Le calcul a été fait sur le pic situé à 358 K correspondant à une vitesse de réchauffement de $\beta = 0,56 \text{ }^\circ/\text{s}$.

Ce pic ne semble pas tout à fait simple (Figure II.5). Cependant pour apprécier la validité de la méthode, nous l'avons assimilé à un pic unique.

Le calcul a été mené de la même façon que pour le pic situé à 93 K en choisissant une cinquantaine de points.

Dans ces conditions, la meilleure corrélation est obtenue avec $\rho_{\max} = -0,99834841$ et $E = 0,491 \text{ eV}$, d'où

$$s = 7,95 \cdot 10^8.$$

$I(T)$
(un. arb.)

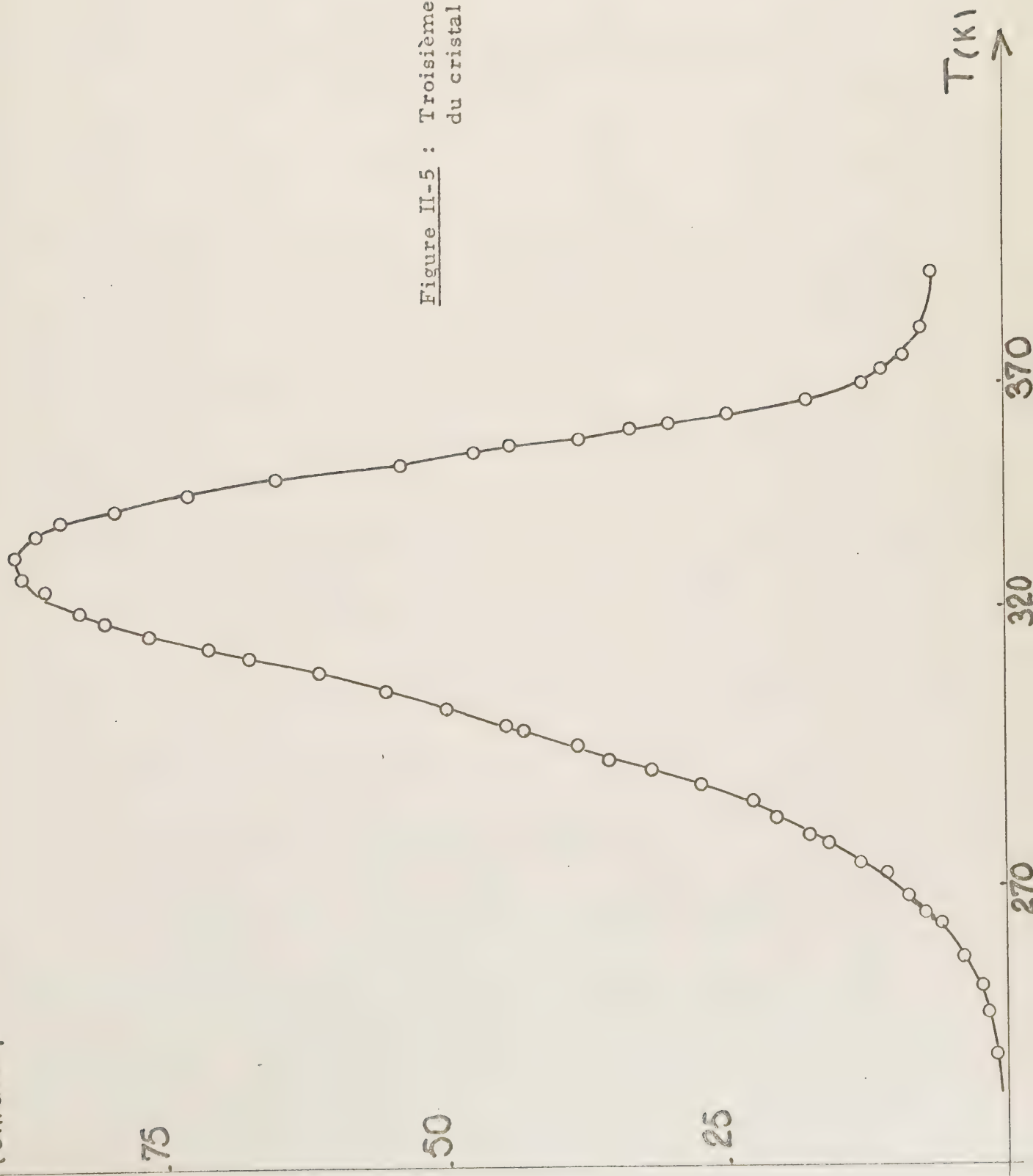


Figure II-5 : Troisième pic de thermoluminescence
du cristal coloré de CaO .

CHAPITRE III

APPLICATION DES AUTRES METHODES ET RESULTATS DES MESURES.

1 - PREMIER PIC DE THERMOLUMINESCENCE

Si l'on applique les méthodes faisant intervenir la dissymétrie du pic, on trouve les résultats suivants .

a) Méthode de GROSSWEINER.

$$E = 1,51 K \frac{T_m \cdot T_1}{T_m - T_1}$$

où T_m est la température en K du maximum de thermoluminescence,
 T_1 la température à mi-hauteur à gauche du pic,
 T_2 la température à mi-hauteur à droite du pic.

$$T_m = 94 \text{ K} \quad T_1 = 87 \text{ K} \quad T_2 = 100,75 \text{ K}$$

Avec ces valeurs $E = 0,152 \text{ eV}$.

b) Méthode de HALPERIN et BRANER.

$$\text{Cinétique du premier ordre } E_1 = \frac{1,72}{\omega - \delta} kT_m^2 (1 - 2,58 \Delta).$$

$$\text{Cinétique du second ordre } E_2 = \frac{2}{\omega - \delta} kT_m^2 (1 - 3 \Delta).$$

$$\begin{aligned} \text{On trouve : } E_1 &= 0,136 \text{ eV} \\ E_2 &= 0,149 \text{ eV} \end{aligned}$$

c) Formule de CHEN.

CHEN /II. 11/, /II. 12/, /II. 13/ a trouvé la formule empirique :

$E = 2,8 \mu \frac{k T_m^2}{\tau}$ avec $\tau = T_m - T_1$ où $\mu = \frac{\delta}{\omega}$ représente un facteur de forme géométrique de la courbe de thermoluminescence. Cette formule est voisine de celle de GROSSWEINER. (En effet, si le pic est parfaitement symétrique, $\tau = \delta$, $\omega = 2\tau$ et $\mu = 0,5$, la formule de CHEN se ramène à :

$$E = 1,4 K \frac{T_m^2}{T_m - T_1}$$

La formule de CHEN nous donne $\mu = 0,491$, $E = 0,150$ eV, CHEN a trouvé pour des pics de cinétique du premier ordre, $\mu = 0,42$ alors que pour une cinétique du deuxième ordre μ est égal à 0,52.

Ici μ a une valeur intermédiaire. La cinétique est donc d'ordre fractionnaire.

Le problème d'une cinétique d'ordre fractionnaire a été abordé par MAY et PARTRIDGE /II. 10/ qui écrit l'intensité sous la forme .

$$I = s n_0 \exp(-E/kT) \left[(\ell-1) \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' + 1 \right]^{\frac{\ell}{\ell-1}} \quad (\text{II. 30})$$

On trouve la température du maximum en dérivant I par rapport à T et en égalant à zéro .

$$(\ell-1) \frac{s}{\beta} \int_{T_0}^{T_m} \exp(-E/kT) dT + 1 = \frac{s \ell k T_m^2}{\beta E} \exp(-E/kT_m) \quad (\text{II. 31})$$

Cette équation permet de calculer ℓ connaissant E et s, tandis que les méthodes précédentes ne permettent pas de déterminer s.

En reprenant les valeurs de E et de s fournies par la méthode statistique et en les portant dans (II. 31) on obtient $\ell = 1,20233$.

Nous avons utilisé cette valeur pour construire la courbe de la figure II.6 à l'aide de l'équation (II.30) (Tableau II.5). Si la partie descendante de la courbe expérimentale est mieux représentée par l'équation (II.30) que par l'équation (II.29) de RANDALL et WILKINS, par contre la partie descendante l'est moins bien.

L'avantage de l'équation (II.30) est qu'elle n'impose pas l'existence d'un pic satellite.

2 - DEUXIEME PIC DE THERMOLUMINESCENCE.

Le deuxième pic est très faible par rapport aux deux autres. En outre, il est perturbé par ces pics.

Par conséquent, seule la méthode de variation de vitesse de chauffage peut donner un résultat satisfaisant. En l'appliquant on obtient suivant les données :

$$T_m = 148 \text{ K} \quad \beta = 0,42 \text{ } ^\circ/\text{s}$$

$$T_m = 140 \text{ K} \quad \beta = 0,1 \text{ } ^\circ/\text{s}$$

$$T_m = 136 \text{ K} \quad \beta = 0,08 \text{ } ^\circ/\text{s}$$

On trouve $E = 0,243 \text{ eV}$ et un facteur de fréquence $s = 3,58.10^7 \text{ s.}^{-1}$

3 - TROISIEME PIC DE THERMOLUMINESCENCE.

Ce maximum est très important et large. Cependant la courbe de thermoluminescence correspondante n'est pas tout à fait simple (fig.II.5).

a) Méthode de variation de la vitesse de chauffage.

$$\text{On a :} \quad T_m = 351 \text{ K} \quad \beta = 0,42 \text{ } ^\circ/\text{s}$$

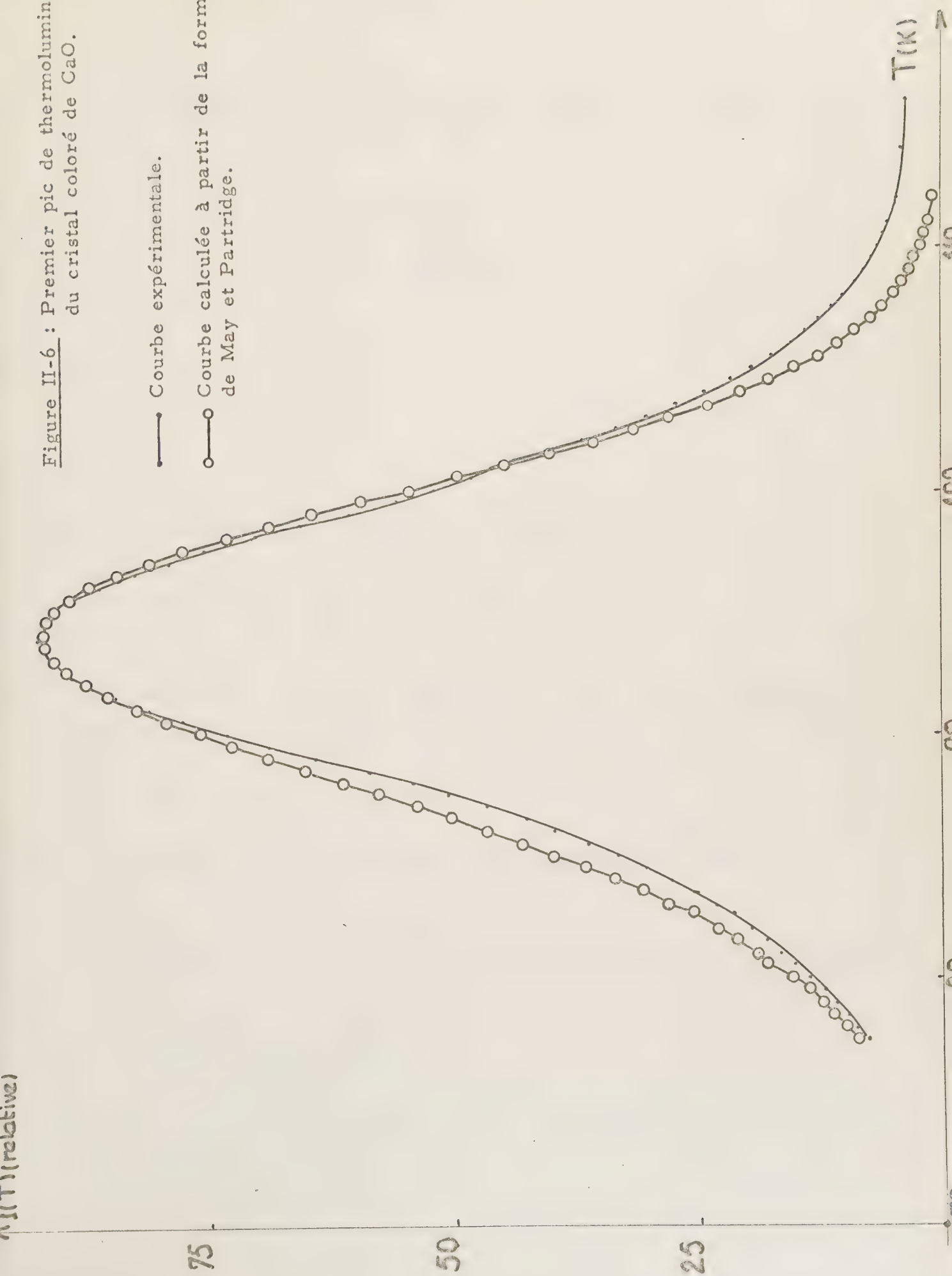
$$T_m = 330 \text{ K} \quad \beta = 0,11 \text{ } ^\circ/\text{s}$$

$$T_m = 320 \text{ K} \quad \beta = 0,06 \text{ } ^\circ/\text{s}$$

Tableau II.5

T (K)	I calc. d'après (30)	I exp	T (K)	I calc. d'après (30)	I exp	T (K)	I calc. d'après (30)	I exp
77,5	8,828	7,7	92,5	29,723	29,5	107,5	6,050	11,2
78	9,915	8,7	93	31,201	31	108	4,978	10
78,5	11,230	9,7	93,5	32,071	32,5	108,5	4,035	9,7
79	12,433	11	94	32,344	33	109	3,287	8
79,5	13,879	12,2	94,5	32,670	34,7	109,5	2,631	7,2
80	15,161	13,7	95	33,131	35,5	110	2,100	6,5
80,5	17,187	15,2	95,5	33,541	36,7	110,5	1,704	5,7
81	19,064	16,7	96	33,923	38,5	111	1,395	5,5
81,5	21,078	18,2	96,5	34,835	38	112	0,853	4,5
82	23,296	19,7	97	35,521	39,5	112,5	0,673	4,2
82,5	25,652	21,5	97,5	36,013	40	113	0,297	3,9
83	28,198	23,2	98	36,339	41	114	0,228	3,6
83,5	30,907	25,5	98,5	36,413	61			
84	33,787	27,7	99	36,117	61			
84,5	36,835	30,5	99,5	36,890	35,2			
85	40,044	33,5	100	37,972	32,5			
85,5	43,404	36,5	100,5	38,000	48,6			
86	46,900	40	101	45,200	44,5			
86,5	50,513	43	101,5	40,490	41,7			
87	54,222	47	102	35,904	37			
87,5	57,997	51	102,5	31,742	33,5			
88	61,806	54,5	103	27,777	30,5			
88,5	65,608	59	103,5	24,123	27,5			
89	69,362	64,5	104	20,795	24,5			
89,5	73,018	69,2	104,5	17,776	21,7			
90	76,525	73,5	105	15,123	19,5			
90,5	79,825	78	105,5	12,821	17,5			
91	82,861	81,5	106	10,702	15,5			
91,5	85,574	84,7	106,5	8,701	14			
92	87,935	87,1	107	7,380	12,5			

Figure II-6 : Premier pic de thermoluminescence
du cristal coloré de CaO.



L'application de la méthode permet d'aboutir aux résultats suivants :

$$E = 0,541 \text{ eV} \quad \text{et} \quad s = 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

b) Méthode de GROSSWEINER.

$$E = 1,51 \text{ K} \frac{T_g \cdot T_1}{T_g - T_1}$$

Avec : $T_1 = 331 \text{ K}$

$$T_g = 357 \text{ K}$$

On obtient :

$$E = 0,59 \text{ eV} \quad \text{avec} \quad s \simeq 5,4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

c) Méthode de HALPERIN et BRANER.

On a : $T_1 = 331 \text{ K}$

$$T_g = 357 \text{ K} \text{ ce qui donne } \delta = 21$$

$$T_2 = 378 \text{ K} \quad \omega = 47$$

La valeur de $\mu = \frac{\delta}{\omega} = \frac{21}{47} = 0,446$, suggère plutôt d'appliquer un mécanisme bimoléculaire.

D'où : $E_1 = 0,572 \text{ eV}.$

En effet, pour un mécanisme monomoléculaire, on aurait :

$$E = 0,487 \text{ eV}$$

résultat moins compatible avec ceux obtenus à partir des autres méthodes.

d) Formule de CHEN.

Avec $\mu = 0,446$, on trouve $E = 0,527 \text{ eV}$. En fait, l'utilisation de ces méthodes doit dépendre de la géométrie du pic et de l'influence des pics voisins.

La méthode de variation de la vitesse de chauffage est assez commode lorsque le maximum de thermoluminescence considéré se situe à une température éloignée de celle de l'azote liquide. En effet, dans ces conditions, il est plus aisé de contrôler la température et l'on peut obtenir avec une bonne précision des vitesses de réchauffement linéaire. Cette méthode permet d'éviter les difficultés que l'on rencontre avec celles utilisant la dissymétrie du pic lorsque celui-ci est faible.

DISCUSSION DES RESULTATS

Les méthodes de variation de la vitesse de chauffage et de GROSS-WEINER et celle de HALPERIN et BRANER appliquée à un processus monomoléculaire sont basées sur l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre. En revanche, la méthode statistique et la méthode de HALPERIN et BRANER appliquée à un processus bimoléculaire supposent une cinétique du deuxième ordre.

On verra que la loi de phosphorescence est compliquée, ce qui laisse penser qu'en réalité la cinétique n'est vraiment ni monomoléculaire ni bimoléculaire. La valeur du coefficient μ obtenue en appliquant la formule de CHEN le montre également. C'est pourquoi il a semblé logique de prendre la moyenne des valeurs fournies par chacun des deux groupes de méthodes et de comparer ces moyennes à la valeur donnée par la formule de CHEN. Le résultat final figure au bas du tableau récapitulatif II.6.

C'est pour le troisième pic seulement que l'on a pu appliquer l'ensemble des méthodes mentionnées car il est très intense et il est situé dans un domaine de températures où le contrôle de la vitesse de chauffage est satisfaisant. Le deuxième pic étant faible et mal défini, il n'a pas été possible d'utiliser que la méthode de variation de la vitesse de chauffage; les résultats obtenus ne sont donc pas très sûrs.

L'incertitude sur la valeur de s est certainement beaucoup plus grande que celle sur E . Aussi, les valeurs portées dans le tableau II.6

Tableau II. 6

Méthode de calcul des profondeurs de piège.	Premier pic	Deuxième pic	Troisième pic
Méthode statistique de V. Maxia et S. Gonnis	$E = 0,126 \text{ eV}$ $s = 2,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	non applicable	$E = 0,491 \text{ eV}$ $s = 7,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$
Méthode de variation de la vitesse de chauffage	non applicable	$E = 0,243 \text{ eV}$ $s = 3,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	$E = 0,541 \text{ eV}$ $s = 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
Méthode de Grossweiner	$E = 0,152 \text{ eV}$	non applicable	$E = 0,59 \text{ eV}$
Méthode de Halperin et Braner	E_1 monomoléculaire $= 0,139 \text{ eV}$ E_2 bimoléculaire $= 0,149 \text{ eV}$	non applicable	E_1 monomoléculaire $= 0,572 \text{ eV}$ E_2 bimoléculaire $= 0,487 \text{ eV}$
Méthode de Chen	$E = 0,150 \text{ eV}$	non applicable	$E = 0,53 \text{ eV}$
Valeurs moyennes de la profondeur de piège E .	$0,145 \text{ eV}$	$0,24 \text{ eV}$	$0,53 \text{ eV}$

donnent seulement un ordre de grandeur du coefficient s . On peut donc dire que pour le premier pic de thermoluminescence, s est de l'ordre de 10^5 , tandis qu'il est de l'ordre de 10^7 pour les deux autres.

4 - CALCUL DES DUREES DE VIE DES ELECTRONS PIEGES.

Pour chaque pic, nous déterminons la durée de vie des électrons dans les pièges pour des températures qui correspondent à une position moyenne du maximum de thermoluminescence. Ces températures sont donc celles pour lesquelles les pics de thermoluminescence se manifestent dans nos expériences.

$$\text{Nous pouvons écrire : } \tau = \frac{1}{s} e^{E/kT}.$$

Les résultats obtenus sont les suivants :

a / Premier pic.

La méthode statistique fournit les valeurs :

$$\begin{aligned} E &= 0,126 \text{ eV} & T &= 93 \text{ K} \\ s &= 2,6 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

D'où pour la durée de vie des électrons piégés $\tau = 26,2 \text{ s}$.

b / Deuxième pic.

La méthode de variation de vitesse de chauffage donne :

$$\begin{aligned} E &= 0,243 \text{ eV} & T &= 150 \text{ K} \\ s &= 3,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit : $\tau = 3,3 \text{ s}$.

c / Troisième pic.

On trouve par la méthode statistique :

$$E = 0,491 \text{ eV} \text{ et } s = 7,2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

et par la variation de vitesse de chauffage :

$$E = 0,54 \text{ eV} \text{ avec } s = 1,3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \text{ et } T = 330 \text{ K.}$$

On applique la formule donnant la durée de vie avec $E = 0,52 \text{ eV}$ et $s = 3 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ (moyenne géométrique des valeurs ci-dessus).

$$\text{On obtient ainsi : } \tau = 2,95 \text{ s.}$$

On trouve donc aux températures où se manifestent les pics de thermoluminescence, des durées de vie moyennes τ de l'ordre de quelques secondes. Ceci correspond assez bien à ce qui a été dit par RANDALL et WILKINS qui indiquent que la durée de vie des électrons piégés aux températures des maximums des pics de thermoluminescence est de l'ordre de la seconde.

CHAPITRE IV

ETUDE SPECTRALE DE LA THERMOLUMINESCENCE.

PHOSPHORESCENCE.

1 - THERMOLUMINESCENCE DES CRISTAUX COLORES D'OXYDE DE CALCIUM.

Spectre d'émission.

Les spectres d'émission, mesurées comme l'indique la figure II.7 relative au premier pic de thermoluminescence montrent la présence de trois bandes. On trouve en effet trois maximums situés vers 3800 Å, 4800 Å et 6300 Å. On constate également que ces trois émissions existent pour tous les pics de thermoluminescence.

L'excitation de la thermoluminescence correspondant à la figure II.7 a été produite par une lampe à vapeur de mercure à basse pression dont on a utilisé le flux total.

La figure II.8 donne le spectre de la bande rouge du premier et du troisième pic de thermoluminescence (excitation par une lampe à vapeur de mercure sous haute pression).

On peut remarquer sur la figure II.8 que le déplacement des positions des maximums d'intensité ainsi que les variations de la largeur de bande à mi-hauteur du spectre de thermoluminescence évoluent avec la température conformément à la théorie.

Nous avons observé ici également une décroissance de l'intensité du rayonnement de thermoluminescence. Pour un même pic, cette diminution peut atteindre la moitié de l'intensité primitive entre le premier et

le second essai

En ce qui concerne ce phénomène, les mêmes observations qui seront faites lors de l'étude de l'émission de fluorescence peuvent être évoquées ici à savoir l'hydrolyse des cristaux et la photoconversion des centres $F^+ \longleftrightarrow F$.

b/ Excitation de la thermoluminescence.

La bande rouge est excitable en thermoluminescence par toutes les longueurs d'onde comprises entre 2100 et 4300 Å environ. Cependant les bandes verte et bleue n'ont pu être observées en thermoluminescence qu'après une excitation par un rayonnement $\lambda = 2600$ Å et par un domaine spectral étroit autour de cette radiation.

En excitant avec des longueurs d'onde correspondant aux maximums des bandes d'absorption et d'excitation de la fluorescence (voir plus loin), on obtient les résultats suivants :

λ excitatrice	Bande rouge 6300 Å	Bande verte 4800 Å	Bande bleue 3800 Å
2600 Å	excitée	excitée	excitée
3500 Å	excitée	non excitée	non excitée
4000 Å	excitée	non excitée	non excitée

Alors que la bande bleue n'est pas excitée en thermoluminescence par la radiation $\lambda = 3500$ Å, elle l'est au contraire en fluorescence. Le mécanisme électronique correspondant a donc lieu uniquement dans le centre luminogène responsable de l'émission bleue.

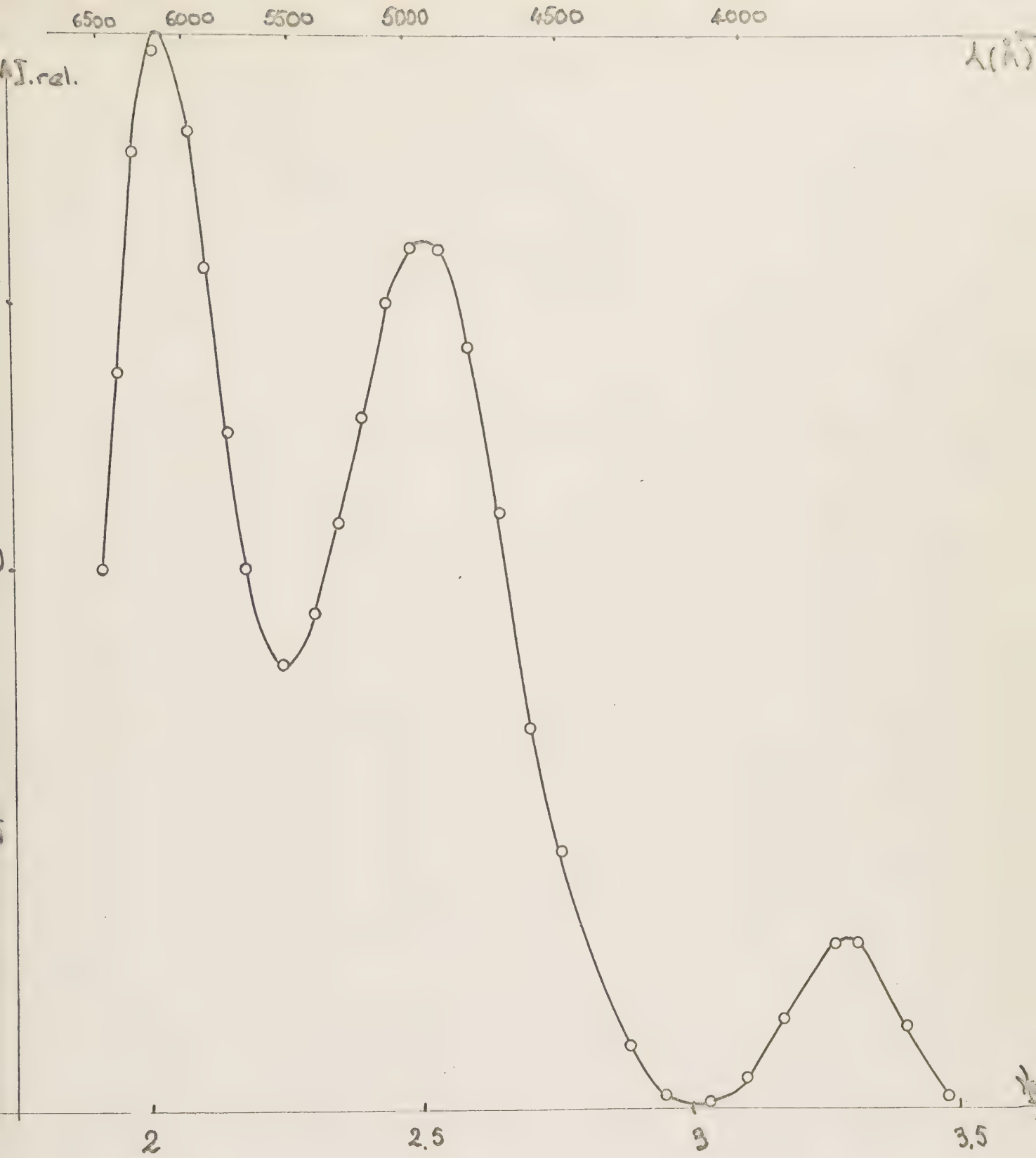
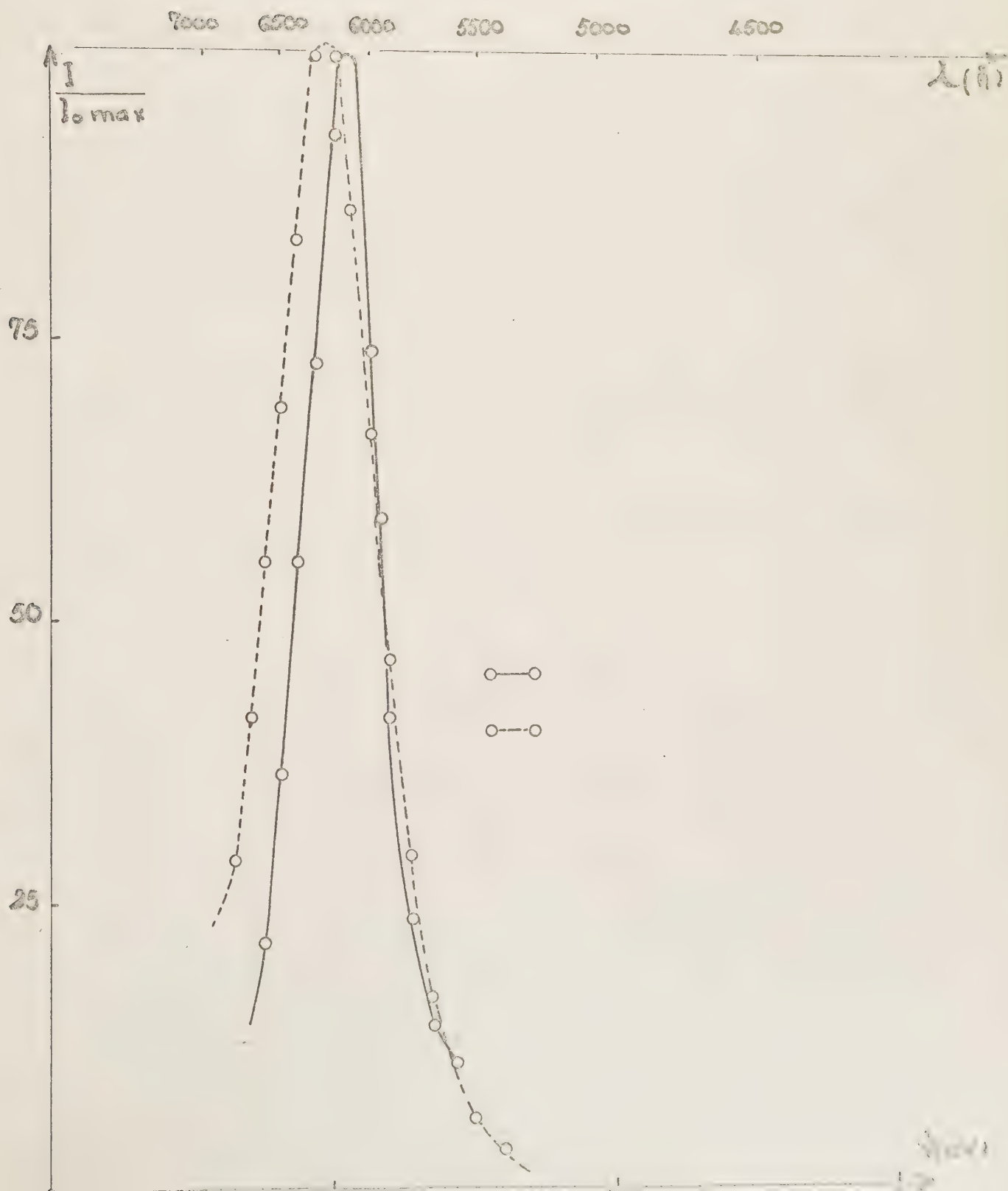


Figure II-7 : Spectre de thermoluminescence du cristal coloré de CaO.

Figure II-8 : Spectres de thermoluminescence de l'émission rouge du cristal coloré de CaO.

Premier pic (vers 96 K).

Troisième pic (vers 330 K).



2 - PHOSPHORESCENCE DES CRISTAUX COLORES D'OXYDE DE CALCIUM

Les cristaux d'oxyde de calcium colorés sont très phosphorescents. On a pu observer un déclin de phosphorescence à la température de l'azote liquide et à 293 K.

a/ Excitation de la phosphorescence

La bande rouge est excitable en phosphorescence par toutes les longueurs d'onde comprises entre 2100 et 4300 Å environ. La bande verte ne semble être excitée en phosphorescence que par les rayonnements compris dans un domaine spectral étroit autour de la radiation 2600 Å. En dehors de ce domaine d'excitation l'émission de phosphorescence n'a pu être mise en évidence par notre dispositif.

La phosphorescence de la bande bleue peut être observée lorsqu'on excite les cristaux avec des radiations comprises dans des domaines spectraux étroits autour de 2600 Å et 3500 Å.

En excitant avec des radiations qui correspondent aux maximums d'excitation de la fluorescence, on obtient :

Excitation de la phosphorescence.

λ excitatrice	Bande rouge 6300 Å	Bande verte 4800 Å	Bande bleue 3800 Å
2600 Å	excitable	excitable	excitable
3500 Å	excitable	non excitable	excitable faiblement
4000 Å	excitable	non excitable	non excitable

On voit donc que pour les bandes rouge et verte, ce sont les mêmes radiations qui les excitent en thermoluminescence qui provoquent leur phosphorescence. Cependant, pour la bande bleue en plus de 2600 Å, on décèle une faible excitation en phosphorescence pour un rayonnement $\lambda = 3500 \text{ Å}$.

b/ Emission de phosphorescence.

L'émission de phosphorescence comporte les trois bandes déjà mentionnées : bleue, verte et rouge. Cependant le déclin des deux premières est très rapide, on ne les observe que pendant quelques secondes alors que la phosphorescence rouge est très longue et très intense. Elle peut encore être décelée au bout d'une heure de déclin.

Phosphorescence rouge.

Lorsqu'on utilise les formules classiques qui dérivent des théories de la thermoluminescence pour traduire la loi du déclin de la phosphorescence rouge, on se rend compte qu'il n'existe pas une formule simple qui décrive bien le phénomène.

L'équation $\text{Log } \frac{I_0 - I}{I} = f(\text{Log } t)$ donne une représentation approximative entre $t_1 = 35 \text{ s}$ et $t_2 = 1000 \text{ secondes}$ (figure II. 9).

En effet, dans cette zone on obtient une droite d'équation $\text{Log } \frac{I_0 - I}{I} = \alpha \text{ Log } t + \text{cte.}$ D'où l'on peut écrire :

$$I = \frac{I_0}{1 + bt^\alpha}$$

avec la valeur de l'exposant $\alpha = 1,02$ où I_0 est l'intensité initiale.

A partir de $t_2 = 1000 \text{ secondes}$, l'intensité de phosphorescence est très faible et les dernières mesures sont entachées d'une grande erreur. Mais cette équation ne décrit pas d'une façon satisfaisante tout le

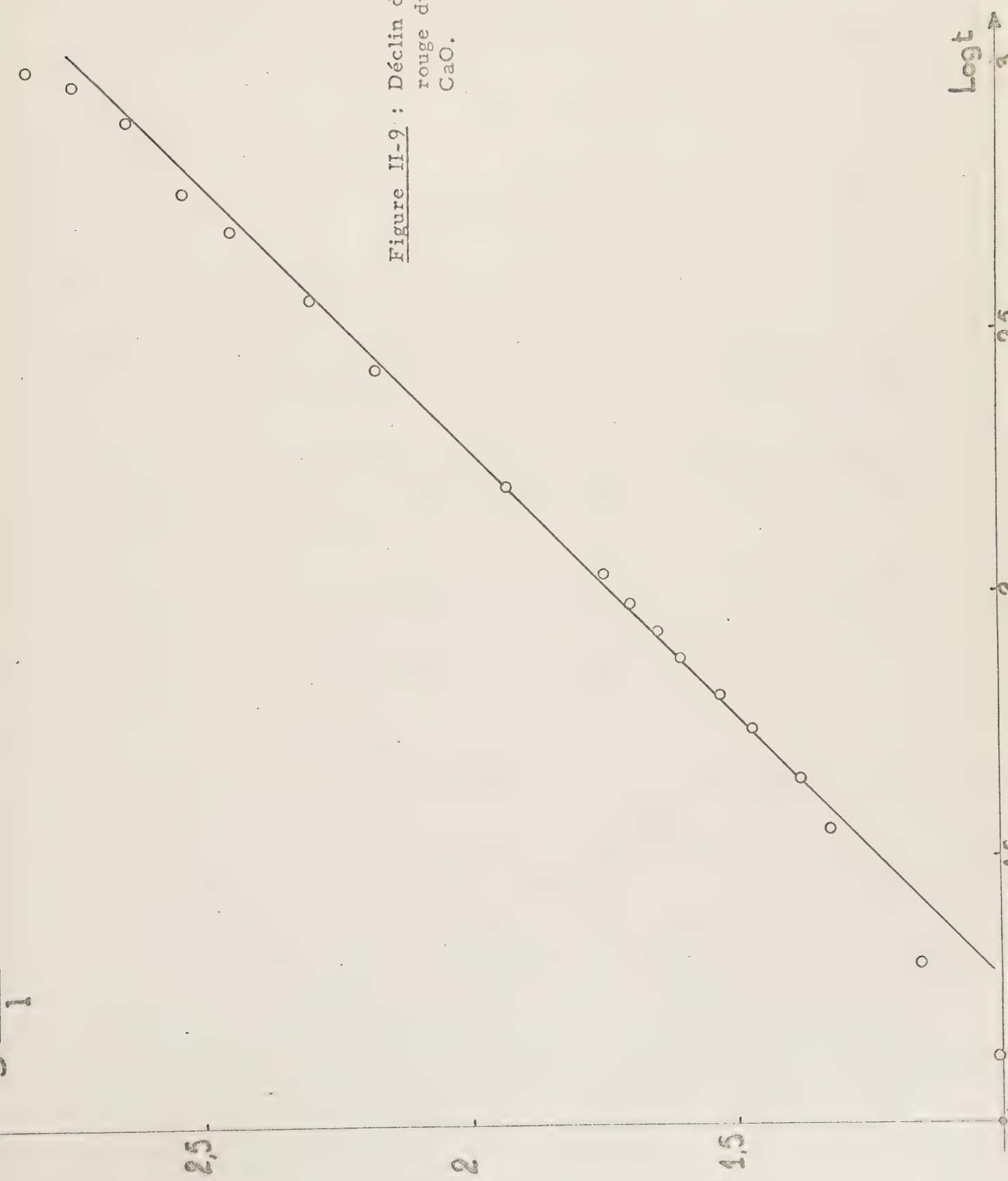


Figure II-9 : Déclin de la phosphorescence
rouge du cristal coloré de
 CaO .

phénomène, en particulier le début du déclin.

La courbe représentative de $\frac{I_0 - I}{I} = f(t)$ est constituée de deux segments de droite. Le premier, entre $t_1 = 0$ et $t_2 = 650$ secondes, a pour équation $y_1 = \alpha_1 t$, et au-delà de 650 secondes l'équation du segment est $y_2 = \alpha_2 t + b$ avec $\alpha_1 < \alpha_2$.

CONCLUSIONS

L'étude précédente a montré que :

- 1/ Les pics de thermoluminescence après excitation par une radiation $\lambda = 2600 \text{ \AA}$ sont les mêmes pour les trois bandes bleue, verte et rouge.
- 2/ Par excitation dans le domaine $3000 - 4300 \text{ \AA}$ les pics de thermoluminescence sont pour la bande rouge indépendants de la longueur d'onde de la radiation excitatrice.
- 3/ La cinétique de phosphorescence est complexe et n'est ni réellement du premier ordre, ni du second ordre, ce qui conduit à admettre que l'on n'a pas affaire à un mécanisme purement monomoléculaire.

On verra dans la troisième partie de ce travail que l'émission bleue est due aux centres F^+ tandis que l'émission rouge est celle des centres F . Aussi peut-on envisager deux hypothèses. La première consisterait à admettre que les pièges responsables des trois pics de thermoluminescence sont liés à des défauts du réseau d'oxyde de calcium, ce qui pourrait expliquer aussi la complexité de la cinétique de phosphorescence. L'étude faite par SCHWARTZ /II. 14/ sur des échantillons de chaux pulvérulente contenant de petites quantités de divers éléments avait abouti à des conclusions similaires. Pour expliquer l'existence de la phosphorescence de longue durée de l'émission rouge, HENDERSON avait fait la même

hypothèse. Or nous verrons que la fluorescence des centres F peut s'interpréter à l'aide d'un modèle à deux états excités, le plus élevé étant atteint après l'absorption. Compte tenu de l'existence d'une thermoluminescence rouge par excitation $3000 \leq \lambda \leq 4300 \text{ \AA}$, il faudrait alors que le niveau excité supérieur du centre soit voisin de la bande de conductibilité du cristal (écart maximal de l'ordre de 0,3 eV).

Les résultats obtenus montrent que, contrairement à la thermoluminescence de la bande rouge, celle de l'émission verte n'est pas excitée par les radiations précédentes, ce qui semble indiquer que les centres responsables de cette dernière émission ne sont pas les centres F .

En irradiant le cristal par un rayonnement de courte longueur d'onde ($\lambda \approx 2600 \text{ \AA}$), on viderait tous les centres (F , F^+ , centres verts), ce qui signifie que pour les deux derniers, le niveau fondamental serait plus éloigné de la bande de conductibilité que celui du centre F et l'on comprendrait ainsi que toutes les bandes d'émission apparaissent, dans ces conditions, dans le spectre de thermoluminescence.

On peut aussi considérer l'hypothèse suivant laquelle les pièges sont associés aux centres F puisque l'on observe seulement la fluorescence et la thermoluminescence rouges en excitant entre 3000 et 4300 $\text{\AA}$. Dans cette hypothèse, cette dernière excitation ne provoquerait pas le passage des électrons dans la bande de conductibilité; il faudrait utiliser des radiations de longueurs d'onde voisines de 2600 $\text{\AA}$ pour que cela puisse se produire et obtenir les trois émissions en thermoluminescence, comme on l'a indiqué plus haut.

Seules des mesures de photoconductibilité effectuées en excitant à 2600 $\text{\AA}$ d'une part et entre 3000 et 4300 $\text{\AA}$ d'autre part, permettraient de choisir avec certitude entre les deux hypothèses.

TROISIEME PARTIE

PROPRIETES OPTIQUES DES CRISTAUX D'OXYDE DE
CALCIUM COLORES.

CHAPITRE I

ETUDE SPECTRALE DE LA FLUORESCENCE DES CRISTAUX D'OXYDE DE CALCIUM COLORES.

I - ABSORPTION DES CRISTAUX COLORES.

Nous avons étudié l'absorption des cristaux d'oxyde de calcium colorés possédant des centres F et des centres F^+ . Les essais ont été réalisés à la température ambiante à l'aide du tube à hydrogène du Laboratoire dont la puissance est de 3 KVA ^{/III. 1/}.

Le cristal est placé entre la source et la fente d'entrée du monochromateur Hilger et Watts associé au tube à hydrogène (Cf. 1ère partie relative à la description des appareils). Derrière la fente de sortie, un photomultiplicateur EMI type 9526 B (S 13) permet de comparer le rayonnement transmis par divers échantillons.

La figure III. 1 où est porté le pourcentage de l'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde montre que le spectre comprend effectivement les deux bandes observées par HENDERSON ^{/III. 2/} à 3500 Å et à 4000 Å. On constate toutefois qu'en plus, il semble exister une bande à 2600 Å qui pour certains cristaux est aussi importante que les deux autres.

Les bandes d'absorption sont larges et se recouvrent partiellement. Au-dessous de 4500 Å toutes les radiations absorbées sont efficaces pour exciter la fluorescence. Les spectres d'excitation que nous indiquerons ultérieurement correspondent d'ailleurs, parfaitement à ceux d'absorption.

Nous avons observé que selon la coloration des cristaux, le recouvrement des deux bandes à $3500 \text{ \AA}$ et à $4000 \text{ \AA}$ est plus ou moins complet, ce qui peut les rendre difficilement discernables. On obtient alors un seul maximum plat et étalé. On doit noter également que l'absorption des cristaux a tendance à augmenter avec leur vieillissement (c'est-à-dire le nombre de manipulations qu'ils subissent). Les spectres d'absorption dépendent naturellement des concentrations relatives des centres F et F^+ .

HENDERSON /III. 2/ a identifié les bandes à $3500 \text{ \AA}$ et à $4000 \text{ \AA}$ comme étant respectivement associées aux centres F^+ et F . Il semble que le pic à $2600 \text{ \AA}$ corresponde à la bande verte qui comme nous le verrons plus tard a son maximum d'excitation vers $2700 \text{ \AA}$ à la température ordinaire.

2 - SPECTRES D'EMISSION DES CRISTAUX COLORES.

L'étude des spectres d'émission est effectuée en excitant les cristaux sous incidence normale. Nous avons utilisé le dispositif décrit dans la première partie. Le miroir placé dans le dispositif d'irradiation et d'observation est percé d'une ouverture qui laisse passer la lumière émise par le cristal vers le récepteur (Cf. Première Partie).

Pour effectuer l'étude de cette émission, nous avons utilisé un monochromateur Jobin-Yvon dont la dispersion dans le rouge est de $12 \text{ \AA/mm}$. Nous lui avons associé un photomultiplicateur XP 1002 dont la réponse était amplifiée par un picoampèremètre Keithley Instruments. L'alimentation du photomultiplicateur est également du type Keithley Instruments. Pour exprimer les spectres en énergie, nous avons étalonné l'ensemble photomultiplicateur et monochromateur à l'aide d'une lampe à filament de tungstène dont la répartition spectrale énergétique est connue.

Les figures III. 2 et III. 3 représentent les spectres d'émission du cristal d'oxyde de calcium coloré à différentes températures. L'excitation est produite par une lampe à vapeur de mercure à basse ou à haute pression ou encore par le tube à hydrogène du laboratoire /III. 1/

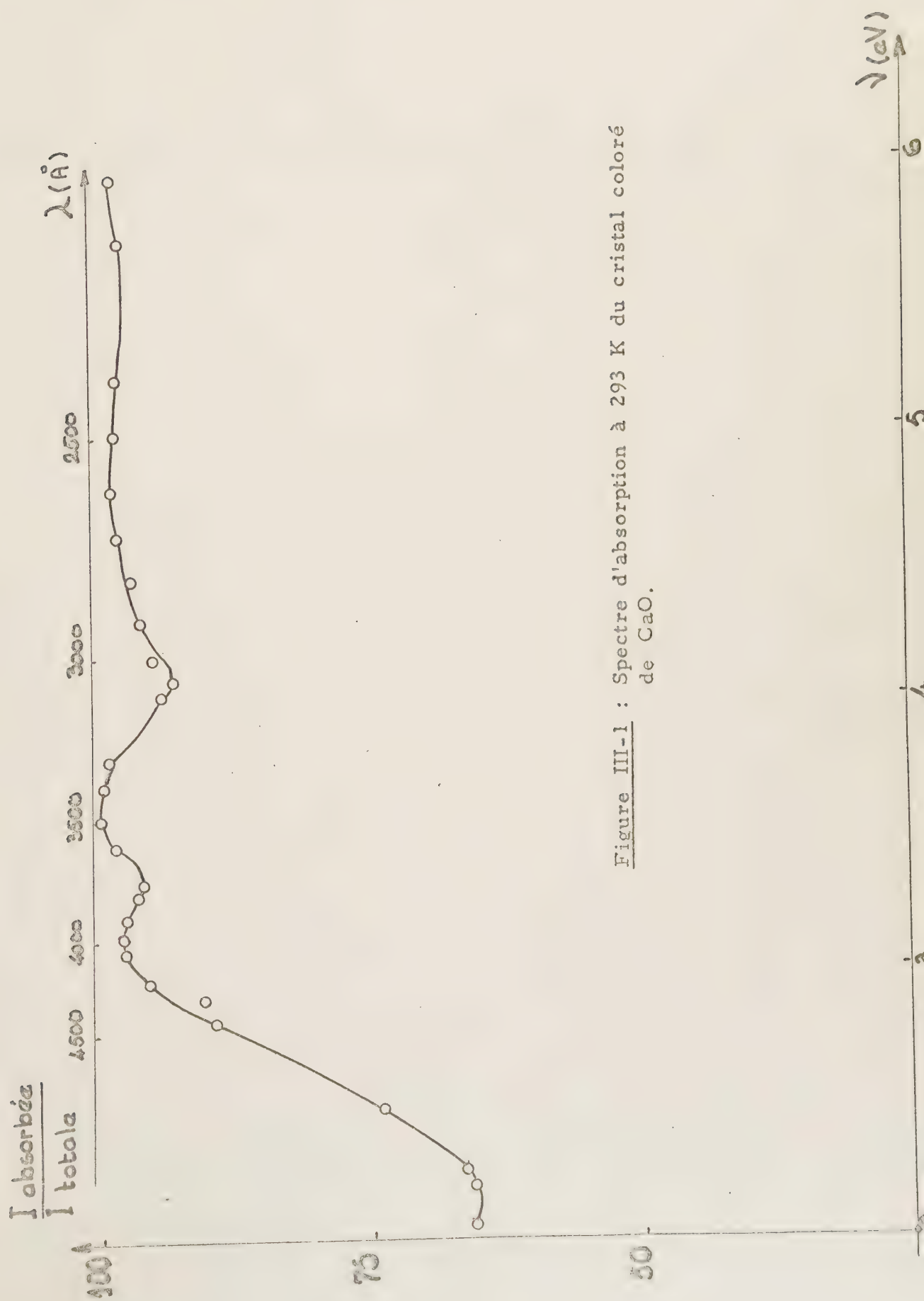
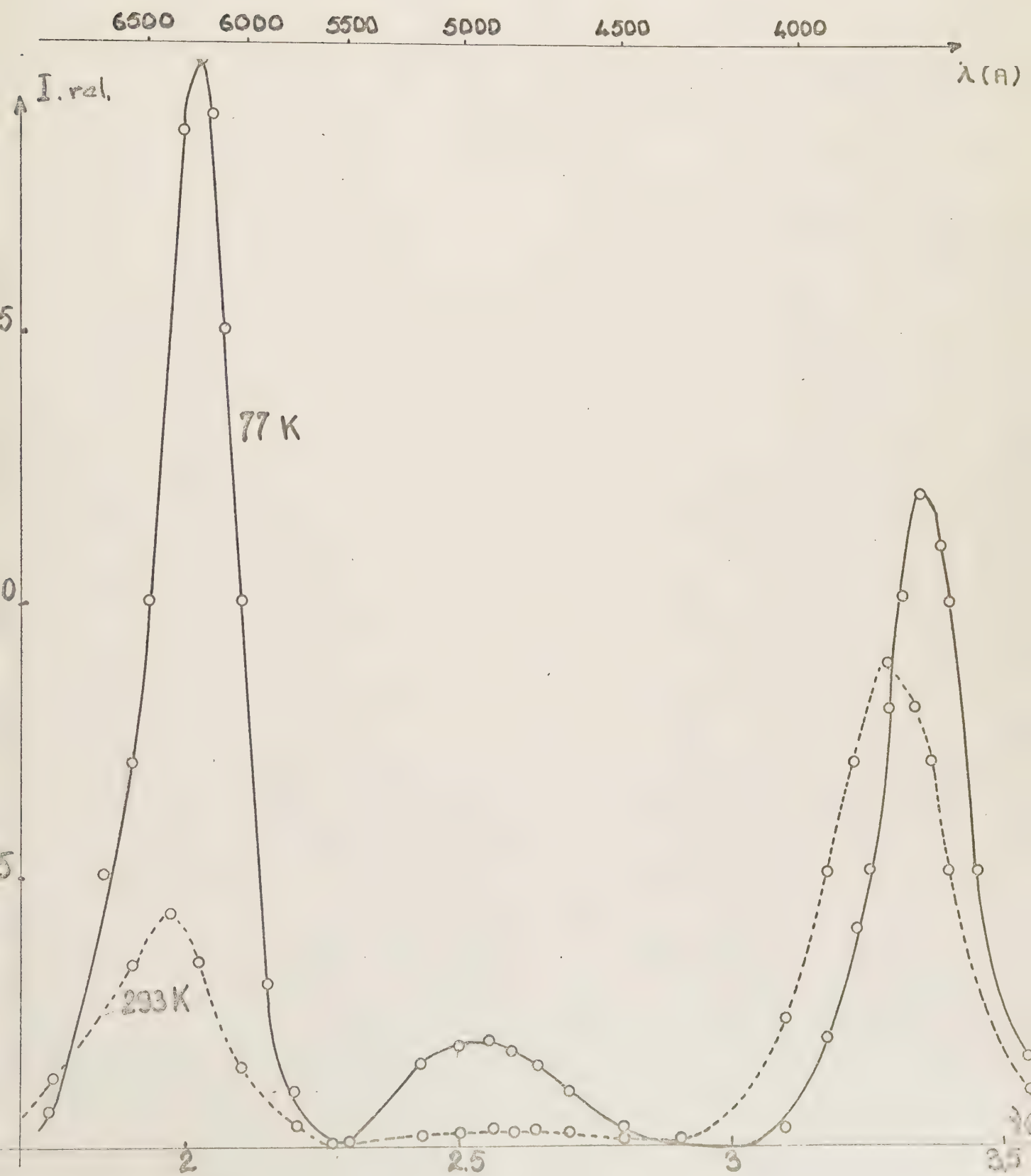
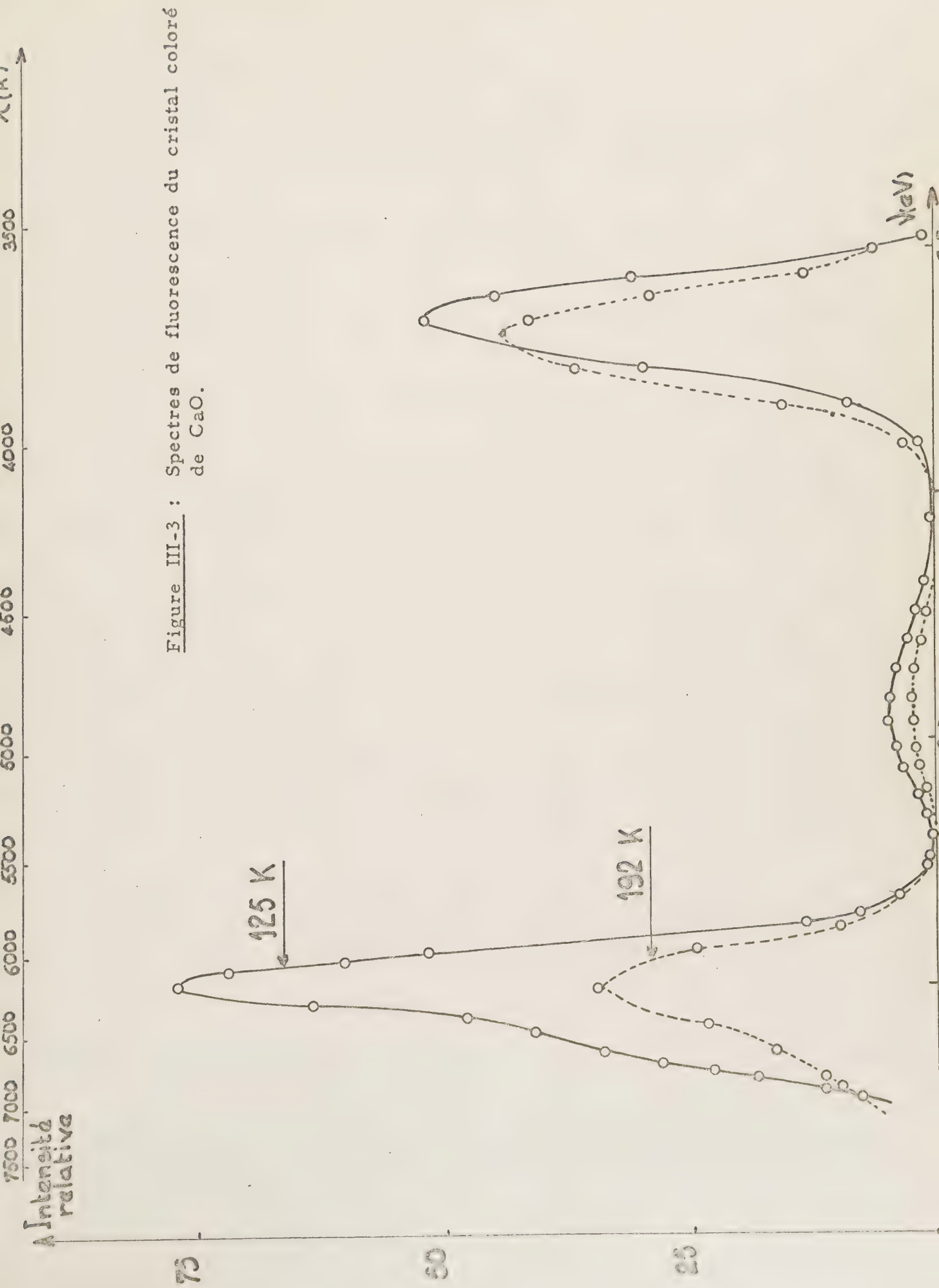


Figure III-1 : Spectre d'absorption à 293 K du cristal coloré de CaO.

Figure III-2 : Spectres de fluorescence du cristal coloré de CaO.





On observe généralement trois bandes d'émission :

- a) Une bande bleue, simple, centrée sur $3800 \text{ \AA}$ à la température ordinaire
- b) Une bande verte située aux environs de $4800 \text{ \AA}$ à 293 K .
- c) Une bande rouge complexe et assez étalée. Elle présente deux maximums distincts qui se trouvent à la température ordinaire à $6250 \text{ \AA}$ et à $6700 \text{ \AA}$.

Des essais successifs portant sur plusieurs échantillons de cristaux ont permis de faire les constatations suivantes :

- La luminescence des cristaux de chaux diminue lorsqu'ils vieillissent.
- Cette réduction de l'intensité de la lumière émise d'abord rapide, tend à se ralentir et la diminution observée entre deux manipulations successives devient imperceptible pour la bande rouge, alors qu'elle se poursuit jusqu'à l'extinction pour les deux autres.
- Ce phénomène déjà observé en thermoluminescence peut être aussi dû à une destruction des centres provenant d'un chauffage des cristaux à température élevée. On peut également supposer que l'irradiation provoque au sein des cristaux des processus de photoconversion $F \rightleftharpoons F^+$.
- Nous observons une diminution de l'intensité du maximum situé à $6700 \text{ \AA}$ lorsqu'on abaisse la température (Fig. III.4 et III.5). HENDLER [1] /III.2/ avait trouvé qu'à 4 K la bande devenait difficilement discernable.

L'analyse des courbes de répartition spectrale énergétique montre que celles-ci peuvent être décomposées à toute température en deux gaussiennes, qui sont représentées en pointillé sur les figures III.4 et III.5.

- SPECTRE D'EXCITATION DU CENTRE F.

Les spectres d'excitation sont déterminés au-dessous de $3500 \text{ \AA}$ en utilisant le tube à hydrogène du laboratoire [III.2] comme source d'excitation. Ce dernier est remplacé par une lampe à iode de 55 W sous 12 volts

dans le domaine situé au-delà de $3500 \text{ \AA}$. Nous avons utilisé le même montage que celui qui a servi à étudier les spectres de fluorescence. La figure III.6 donne les spectres d'excitation du centre F à différentes températures. On constate que ces spectres sont complexes, aussi avons-nous envisagé la décomposition de ces courbes en deux gaussiennes correspondant aux maximums d'excitation situés à $3500 \text{ \AA}$ et à $4000 \text{ \AA}$ à 293 K . Sur les figures III.7 et III.8 sont tracées en pointillés les deux composantes des spectres d'excitation à 293 K et à 77 K .

4 - VIEILLISSEMENT DES CRISTAUX.

L'évolution des propriétés optiques de l'oxyde de calcium en fonction de son instabilité chimique a été étudiée par SCHWARTZ [II.14]. Il a observé que dans les poudres, les centres responsables de la luminescence ne paraissent être détruits que très lentement quand on passe de CaO à Ca(OH)_2 bien que les réseaux cristallins soient différents.

Dans le cas des cristaux, il est vraisemblable que ce changement chimique a des conséquences plus importantes sur les propriétés des centres F et F^+ .

L'hydratation de l'oxyde de calcium à l'air est très lente pour les poudres, elle l'est probablement encore plus pour les cristaux; cependant la répercussion peut être plus forte. Dans tous les cas, on observe sur les cristaux de chaux une diminution de la luminescence lorsqu'ils vieillissent et il est probable qu'à ces phénomènes chimiques vient s'ajouter une destruction des centres existant dans les cristaux, due aux cycles de chauffages nécessités par les opérations de thermoluminescence.

En effet, lorsqu'on décrit un cycle de chauffage (Refroidissement jusqu'à la température de l'azote liquide, irradiation et réchauffement jusqu'à 293 K) les propriétés électriques ou magnétiques des centres peuvent ne pas redevenir les mêmes pour certains d'entre eux.

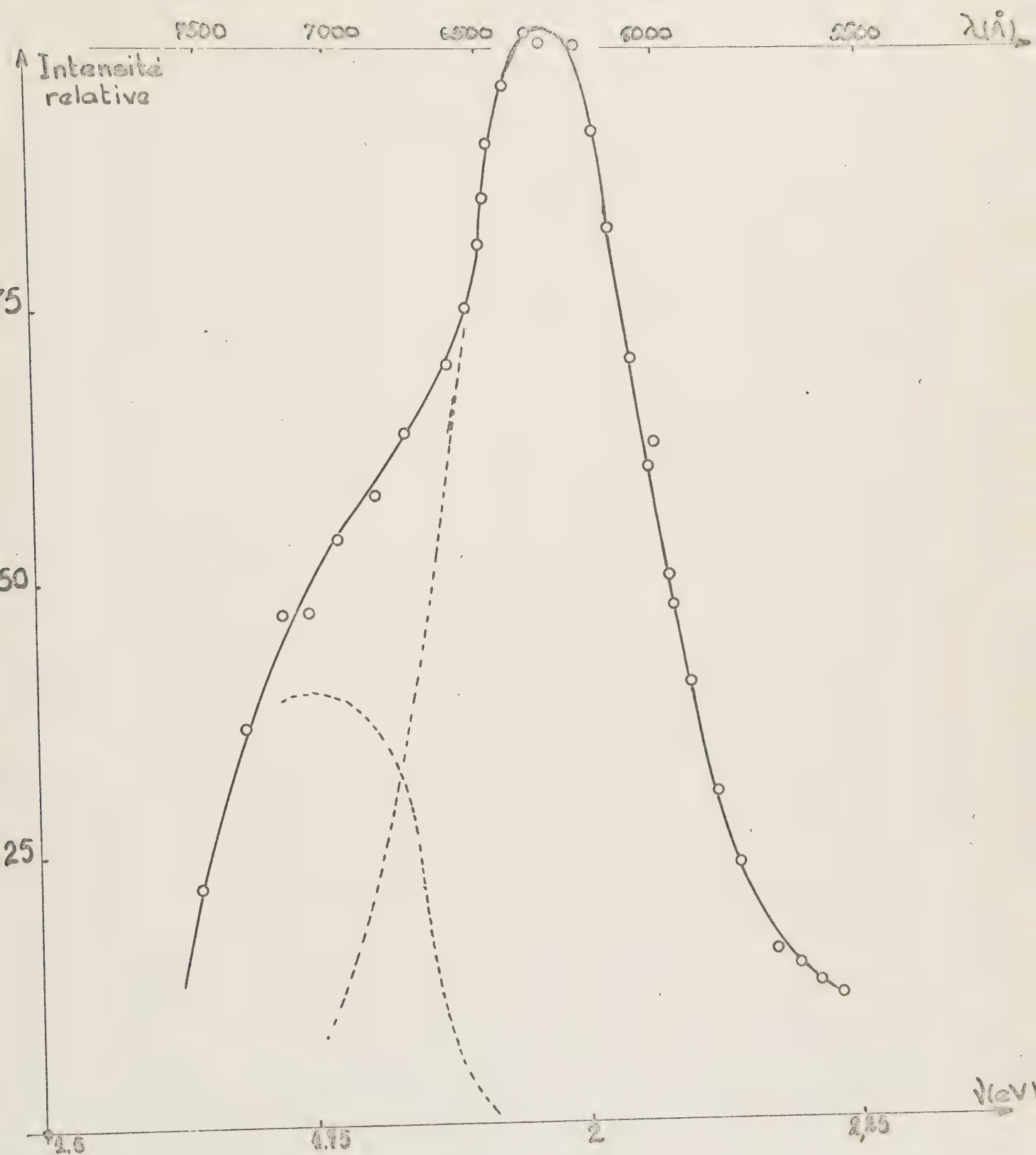


Figure III-4 : Spectre de fluorescence à 293 K du centre F du cristal coloré de CaO.

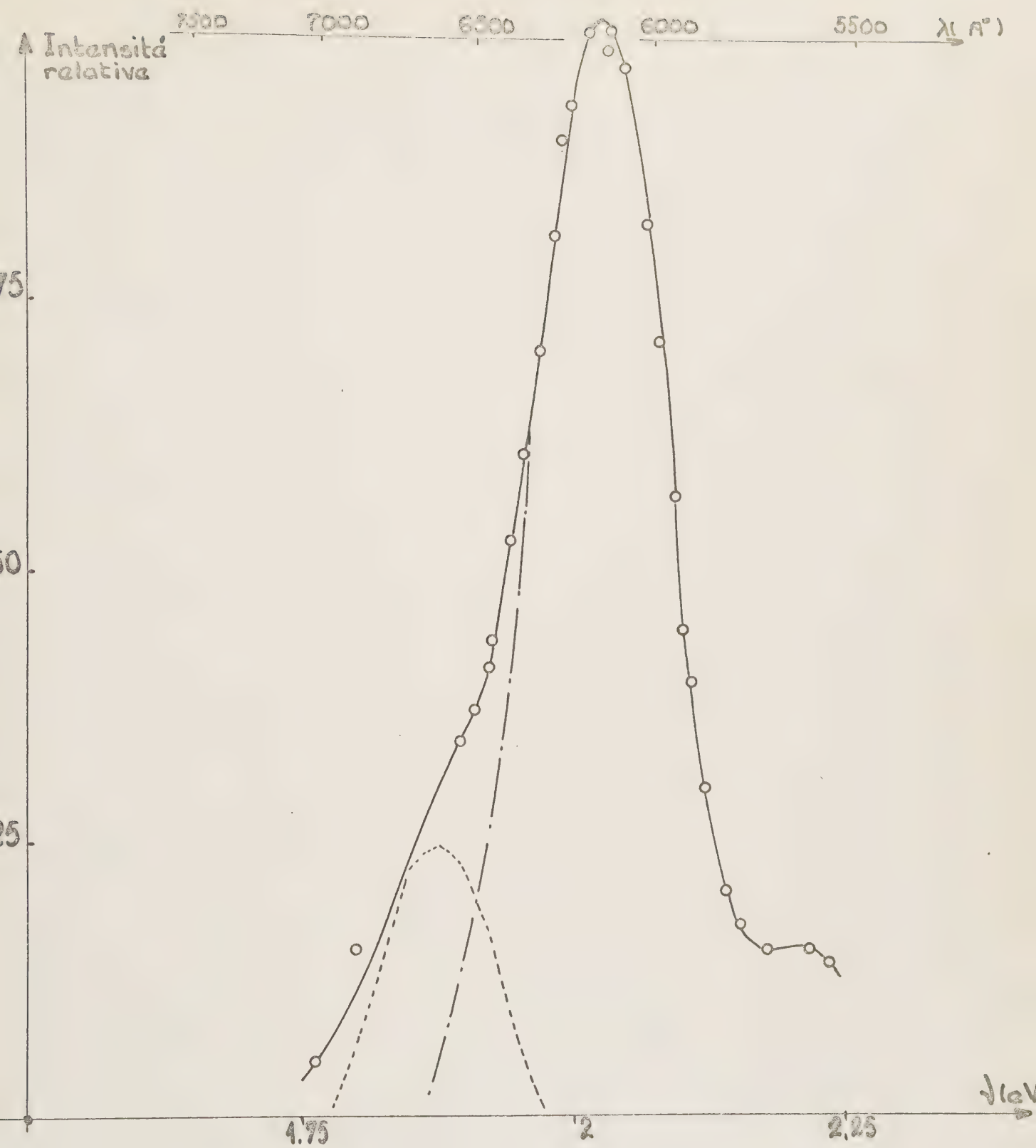


Figure III-5 : Spectre de fluorescence à 77 K du centre F du cristal coloré de CaO.

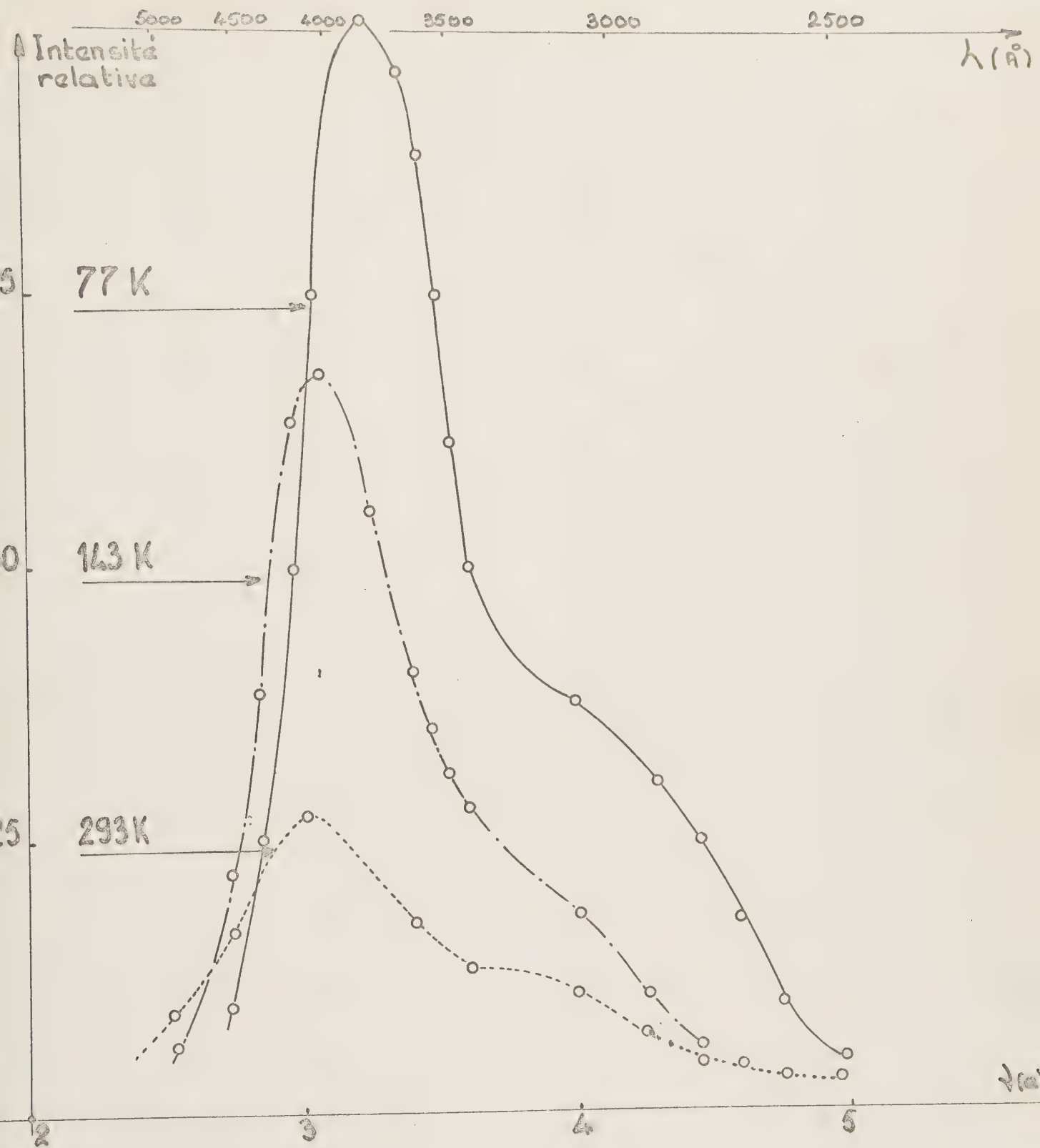


Figure III-6 : Spectres d'excitation du centre F du cristal coloré de CaO.

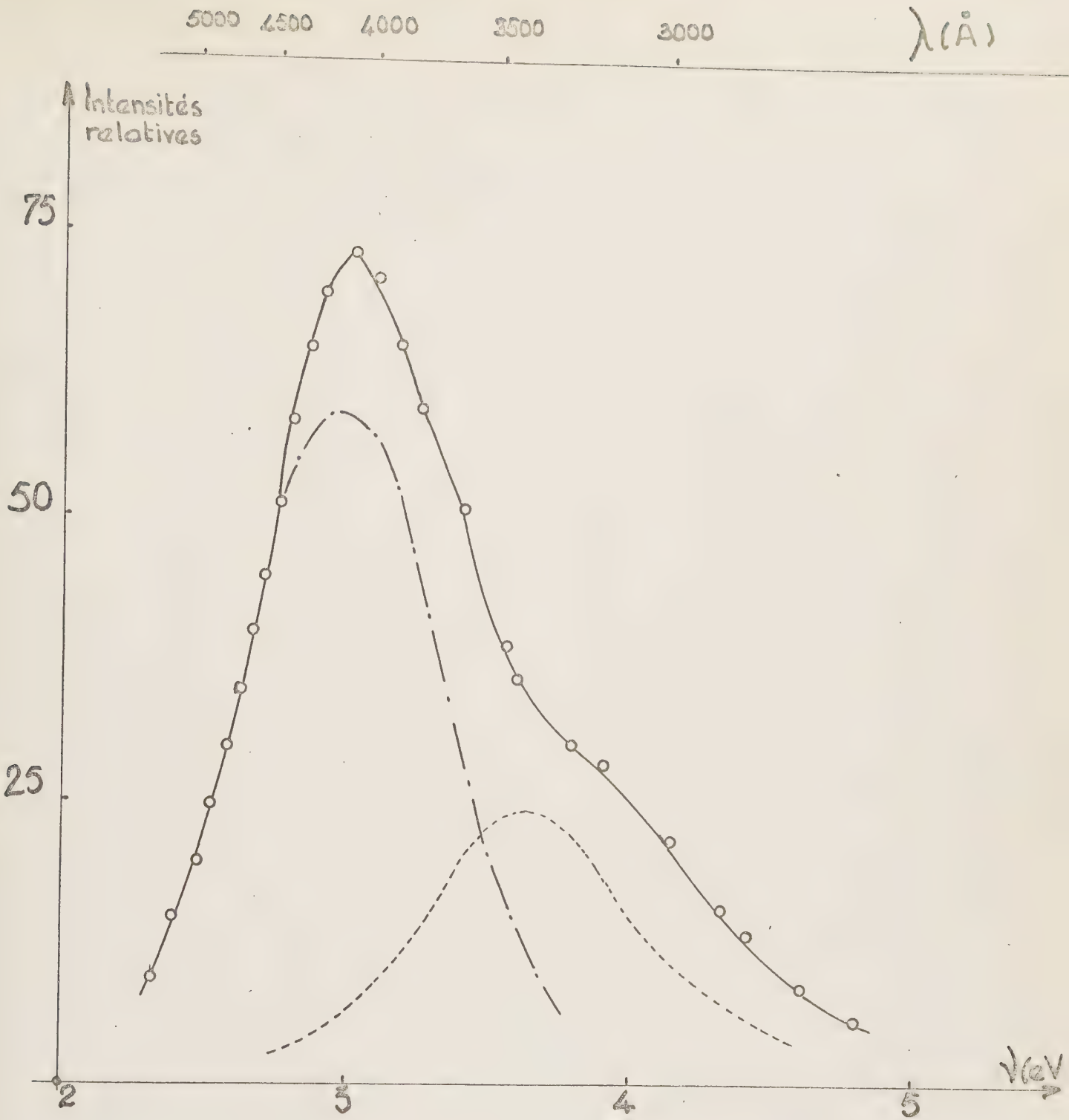


Figure III-7 : Spectre d'excitation à 293 K du centre F du cristal coloré de CaO.

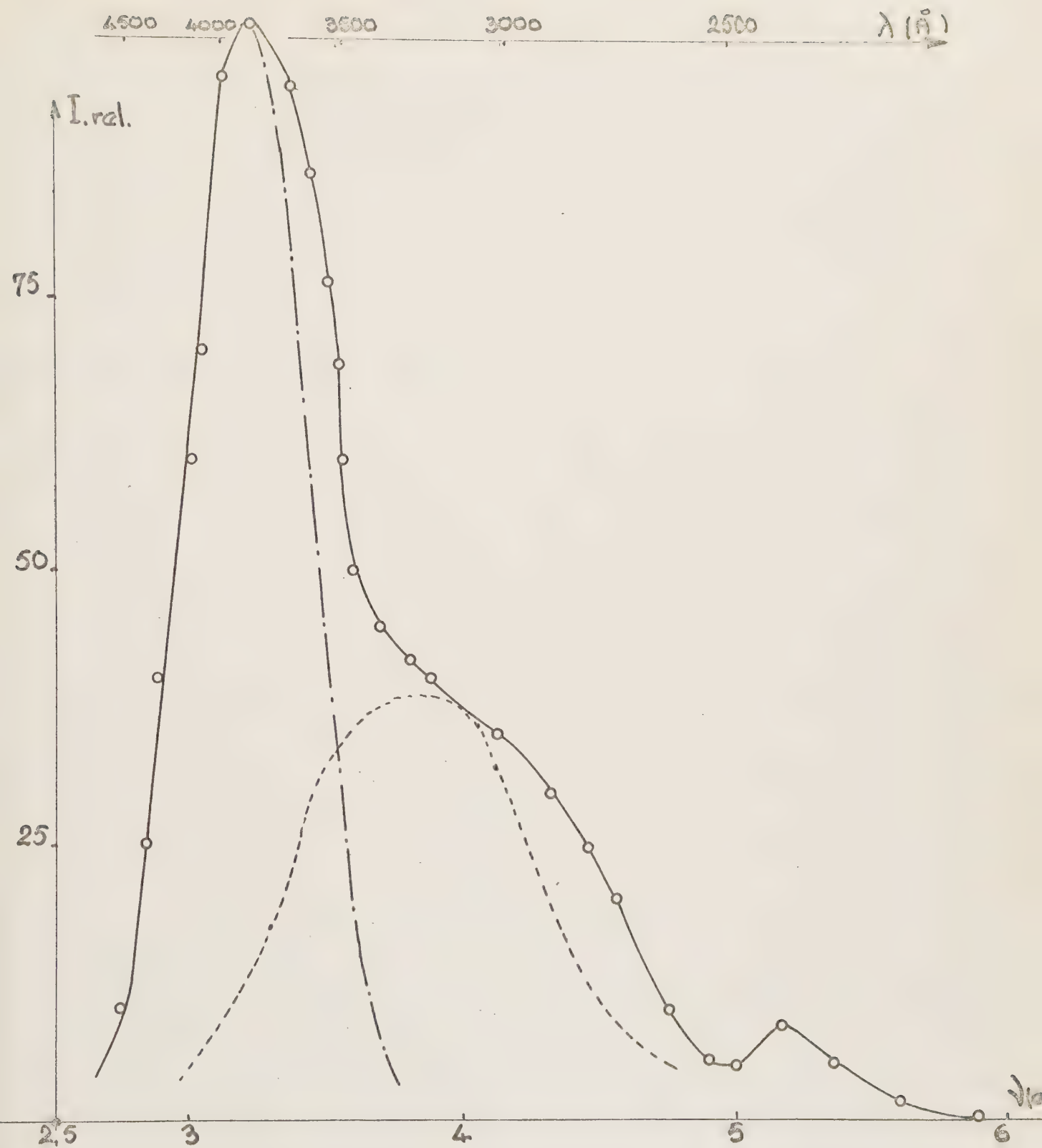


Figure III-8 : Spectre d'excitation à 77 K du centre F du cristal coloré de CaO.

Mais le processus est plus accentué pour les centres F^+ et pour ceux qui correspondent à la bande verte, tandis que pour l'émission rouge des centres F , il semble qu'au bout d'un certain temps l'évolution ne soit plus perceptible. Nous n'avons jamais observé une extinction complète de l'émission rouge, contrairement à ce que l'on constate pour les deux autres bandes.

5 - TRANSFORMATION DES CENTRES /III.2/.

T.P.P. HALL /III.3/ a étudié l'absorption optique des cristaux d'oxyde de calcium irradiés par les neutrons. Il a observé que la conversion des centres F^+ en centres F peut se réaliser en soumettant les cristaux à l'action des rayons X et que le phénomène inverse $F \longrightarrow F^+$ s'obtient en éclairant par la lumière visible.

Dans notre cas, c'est évidemment le deuxième processus qui doit présenter une plus grande probabilité d'existence, du fait que nous opérons avec des radiations de longueur d'onde supérieure à $2100 \text{ \AA}$.

Cette ionisation a d'ailleurs été signalée par HENDERSON /III.2/ qui a exploité la photoconversion $F \longrightarrow F^+$ pour déterminer la position des niveaux 3P et 1P du centre F par rapport à la bande de conduction.

Nous observons toutefois une diminution de l'intensité de la lumière émise relativement plus importante pour les centres F^+ que pour les centres F . Pour expliquer ce phénomène, on peut penser que l'effet de la photoconversion est faible devant le vieillissement du cristal lié à l'évolution de ses propriétés chimiques. Il pourrait se faire alors que le centre F neutre soit moins affecté que le centre F^+ qui, lui, a des propriétés paramagnétiques.

CHAPITRE II

MODELE DES COURBES DE CONFIGURATION.

Le modèle des courbes de configuration a été développé et appliqué aux centres F dans les halogénures alcalins /III.4/, /III.5/.
HENDERSON /III.2/ a exploité les résultats théoriques découlant de ce modèle pour étudier le spectre de luminescence des centres F et F^+ dans les cristaux d'oxyde de calcium.

1 - EXPRESSION DE L'INTENSITE EMISE AU COURS D'UNE TRANSITION ELECTRONIQUE.

L'intensité d'émission d'une raie spectrale est donnée par l'expression :

$$I(h\nu_{n,m}) = N_n \cdot h \nu_{n,m} \cdot A_{n,m} \quad (\text{III.1})$$

où n et m désignent les niveaux supérieur et inférieur de la transition,

N_n : le nombre d'atomes dans l'état excité n ,

$h \nu_{n,m}$: le quantum émis et

$A_{n,m}$: la probabilité d'émission spontanée d'Einstein.

Lorsqu'il s'agit d'une transition dipolaire électrique entre deux niveaux non dégénérés, on a :

$$A_{n,m} = \frac{64 \pi^4 \nu_{n,m}^3}{3 h c} \left| R_{n,m} \right|^2 \quad (\text{III.2})$$

où h : est la constante de Planck,
 c : la célérité de la lumière et
 $R_{n,m}$: le moment de transition.

Le moment de transition $R_{n,m}$ est donné par l'intégrale :

$$R_{n,m} = \langle \Psi_n | M | \Psi_m \rangle \quad (\text{III. 3})$$

M : désignant le moment dipolaire électronique et

Ψ_i : la fonction d'onde correspondant à l'état électronique i .
 Ψ est le produit de trois fonctions d'onde.

$$\Psi = \Psi_e \cdot \Psi_v \cdot \Psi_r \cdot \frac{1}{r}$$

où Ψ_e : est la fonction d'onde électronique,
 Ψ_v : correspond à l'oscillateur harmonique,
 Ψ_r : est relatif au rotateur rigide et
 $\frac{1}{r}$: découle de la théorie quantique du rotateur vibrant.

On a finalement l'expression de l'intensité émise :

$$I_e(h \nu_{n,m}) = C N_n \nu_{n,m}^4 \cdot \left| R_{n,m} \right|^2$$

avec :

$$\nu_{n,m} = \frac{E_n^e - E_m^f}{h} \quad (\text{III. 4})$$

(où E_n^e et E_m^f sont les énergies de l'état excité et de l'état fondamental, C étant une constante).

2 - APPROXIMATION DE L'OSCILLATEUR HARMONIQUE.

On suppose que le centre luminogène est un oscillateur harmonique de masse réduite M centré sur la valeur $r = 0$ de la coordonnée de configuration r .

Les énergies potentielles U_f de l'état fondamental et U_e de

l'état excité s'écrivent alors :

$$U_f = \frac{1}{2} K_f r^2 \quad (\text{III. 5})$$

$$U_e = \frac{1}{2} K_e (r-r_o)^2 + U_o \quad (\text{III. 6})$$

Ceci suppose que pour l'état excité l'oscillateur est centré sur la valeur r_o de la coordonnée de configuration.

Dans ces relations U_o désigne la différence d'énergie entre les deux états électroniques, K_e et K_f sont les constantes de force.

Les fréquences d'oscillation sont données par les expressions :

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_e}{M} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 7})$$

$$\nu_f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_f}{M} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 8})$$

L'équation de Schrödinger de l'oscillateur harmonique admet les valeurs propres :

$$E = (v + 1/2) h \nu \quad (\text{III. 9})$$

v étant un entier positif et ν étant soit ν_e soit ν_f .

Les fonctions propres correspondantes sont :

$$\psi_v = N_v \exp \left(- \frac{r^2}{2a^2} \right) \mathcal{H}_v \left(\frac{r}{a} \right) \quad (\text{III. 10})$$

où $\mathcal{H}_v$ désigne le polynôme d'Hermite de degré v .

3 - SPECTRES D'EMISSION.

Lorsque la température est différente de 0 °K le centre excité est porté à différents niveaux de vibration de l'état supérieur. On admet que la répartition de Boltzmann s'établit pendant l'intervalle de

temps où le centre demeure excité. Dans ces conditions, si N désigne le nombre total des centres excités, on obtient :

$$N_n = N (1 - e^{-h\nu_e/kT}) e^{-nh\nu_e/kT} \quad (\text{III. 11})$$

Les équations (III. 1), (III. 2) et (III. 11) donnent alors : (III. 12)

$$I(h\nu_{nm}) = \frac{64 \pi^4 \nu_{nm}^4}{3 C^3} (1 - e^{-h\nu_e/kT}) e^{-nh\nu_e/kT} \left| \psi_n^e(r - r_o) \right|^2$$

L'intensité énergétique totale $I(h\nu)$ pour l'ensemble des niveaux vibrationnels de l'état excité est égale à : (III. 13)

$$I(h\nu) = \frac{64 \pi^4 \nu^4}{3 C^3} (1 - e^{-h\nu_e/kT}) \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-nh\nu_e/kT} \left| \psi_n^e(r - r_o) \right|^2$$

On applique ici le principe de Franck-Condon et on suppose r_o assez grand de sorte que d'après la transition, le centre se trouve porté à des niveaux de vibration élevés de l'état fondamental.

En appliquant la formule de Melher, on obtient finalement :

$$I(h\nu) = C \nu^4 \exp \left[- \frac{r - r_o}{a_e} \right] \text{th} \left[\frac{h\nu_e}{2kT} \right] \quad (\text{III. 14})$$

C est une constante de proportionnalité dépendant de la température et :

$$a_e = \frac{h}{2 \pi \sqrt{Mk}}$$

4 - APPROXIMATION GAUSSIENNE.

Le principe de la conservation de l'énergie cinétique des ions au cours de la transition permet d'écrire, selon la figure III. 9 :

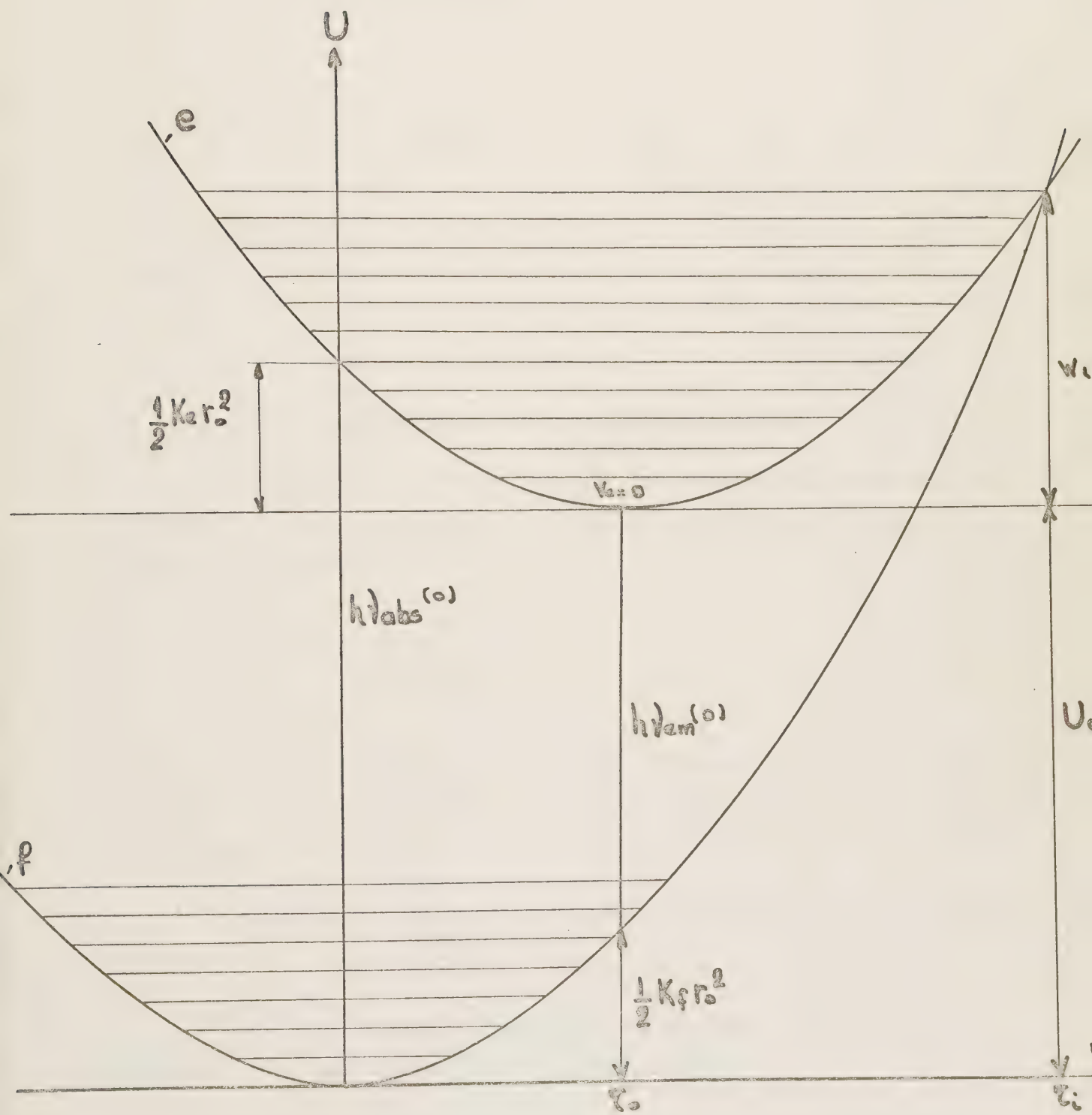


Fig III-9

$$h\nu = U_o + \frac{1}{2}K_e(r - r_o)^2 - \frac{1}{2}K_f r^2 \quad (\text{III. 15})$$

$$\text{Avec } U_o = h\nu_o + \frac{1}{2}K_f r_o^2 \quad (\text{III. 16})$$

D'où il vient :

$$\frac{1}{2}(K_e - K_f)(r - r_o)^2 - K_f r_o(r - r_o) = h(\nu - \nu_o) \quad (\text{III. 17})$$

Ceci suppose que la fréquence ν_o du maximum d'émission est constante. Elle dépend en réalité de la température suivant l'expression :

$$\nu_o(T) = \nu_e + A \coth \frac{h\nu_e}{2kT} \quad (\text{III. 18})$$

On peut obtenir cette formule de la façon suivante :

A l'équilibre thermique à T K, les populations moyennes de niveaux de vibration obéissent à la statistique de Bose-Einstein, la population $\bar{n}$ est de la forme :

$$\bar{n} \sim \frac{1}{e^{\frac{h\nu_f}{kT}} - 1}$$

On peut alors, à partir de la figure III. 9, exprimer le déplacement de la bande en fonction de $S_f h\nu_f$ et de $\bar{n}$. On aboutit alors à une relation du genre de III. 18.

A étant une constante très faible, on négligera dans le calcul de l'intensité $A \coth \frac{h\nu_e}{2kT}$ devant ν_o .

Dans l'approximation gaussienne, on suppose r grand et K_e voisin de K_f . La relation (III. 17) devient alors :

$$h(\nu - \nu_o) = -K_f r_o(r - r_o) \quad (\text{III. 19})$$

L'intensité énergétique émise par unité d'intervalle de fréquence est

dans ce cas :

$$I_e(h\nu) = C \nu^4 \exp \left[- \frac{2\pi \sqrt{MK_e}}{h K_f^2 r_o^2} (h\nu - h\nu_o)^2 \text{th} \frac{h\nu_e}{2kT} \right] \quad (\text{III. 20})$$

Si on néglige les variations de ν^4 la bande d'émission est donc gaussienne à toute température.

La demi-largeur de bande à mi-hauteur s'écrit :

$$L_{em}^2(T) = L_{em}^2(o) \coth \frac{h\nu_e}{2kT} \quad (\text{III. 21})$$

avec :

$$L_{em}^2(o) = \frac{h K_f^2 r_o^2}{2\pi \sqrt{MK_e}} \text{Log } 2 = \frac{K_f^2 r_o^2}{K_e} h\nu_e \text{Log } 2 \quad (\text{III. 22})$$

5 - BANDE D'ABSORPTION.

L'étude théorique du spectre d'absorption conduit aux mêmes résultats, avec :

$$B_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |R_{mn}|^2 \quad (\text{III. 23})$$

D'où l'intensité absorbée à 0 K :

$$I_{abs} = C \nu \exp \left[- \frac{2\pi}{h} \frac{\sqrt{MK_f}}{K_e r_o^2} (h\nu - h\nu_o)^2 \right] \quad (\text{III. 24})$$

On obtient de même :

$$L_{abs}^2(T) = L_{abs}^2(o) \coth \frac{h\nu_f}{2kT} \quad (\text{III. 25})$$

avec :

$$L_{abs}^2(o) = \frac{h K_e^2 r_o^2}{2\pi \sqrt{MK_f}} \text{Log } 2 = \frac{K_e^2 r_o^2 h\nu_f}{K_f} \text{Log } 2 \quad (\text{III. 26})$$

On a également :

$$\nu_{\text{abs}}(T) = \nu_a + B \coth \frac{h\nu_f}{2kT} \quad (\text{III. 27})$$

Des relations III. 22 et III. 26, nous tirons :

$$\frac{L_e(o)}{L_f(o)} = \left(\frac{h\nu_f}{h\nu_e} \right)^{5/2} = \left(\frac{K_f}{K_e} \right)^{5/4} \quad (\text{III. 28})$$

Dans l'application qui sera faite de ces formules, ce sont en réalité les largeurs des bandes d'excitation et non celles de bandes d'absorption plus difficiles à déterminer, qui seront utilisées.

6 - CALCUL DU NOMBRE MOYEN DE QUANTA DE VIBRATION EMIS APRES LA TRANSITION.

On déduit de la figure III. 9 les relations suivantes :

$$U_o = h\nu_{em}(o) + (S_f + 1/2) h\nu_f \quad (\text{III. 29})$$

$$(S_f + 1/2) h\nu_f = 1/2 K_f r_o^2 \quad (\text{III. 30})$$

En négligeant 1/2 devant S_f il vient :

$$S_f = \frac{K_f r_o^2}{2 h \nu_f} \quad (\text{III. 31})$$

Les mêmes considérations conduisent à

$$S_e = \frac{K_e r_o^2}{2 h \nu_e} \quad (\text{III. 32})$$

En tenant compte des expressions III. 22 et III. 26 on obtient :

$$S_f = \frac{L_e^2(o) h\nu_e}{2 \text{Log } 2 (h\nu_f)^3} \quad (\text{III. 33})$$

$$S_e = \frac{L_f^2(o) h\nu_f}{2 \text{Log } 2 (h\nu_e)^3} \quad (\text{III. 34})$$

En résumé nous disposons de l'ensemble des formules suivantes pour déterminer les courbes de configuration :

$$K_e = 4 \pi^2 v_e^2 M \quad (\text{III. 7})$$

$$K_f = 4 \pi^2 v_f^2 M \quad (\text{III. 8})$$

$$U_o = h\nu_{\text{abs}}(o) - 1/2 K_e r_o^2 \quad (\text{III. 15})$$

$$U_o = h\nu_{\text{em}}(o) + 1/2 K_f r_o^2 \quad (\text{III. 16})$$

$$v_{\text{em}}(T) = v_e + A \coth \frac{h\nu_e}{2 kT} \quad (\text{III. 18})$$

$$L_{\text{em}}^2(T) = L_{\text{em}}^2(o) \coth \frac{h\nu_e}{2 kT} \quad (\text{III. 21})$$

$$L_{\text{em}}^2(o) = \frac{K_f r_o^2}{K_e} h v_e \text{Log } 2 \quad (\text{III. 22})$$

$$L_{\text{abs}}^2(T) = L_{\text{abs}}^2(o) \coth \frac{h\nu_f}{2 kT} \quad (\text{III. 25})$$

$$L_{\text{abs}}^2(o) = \frac{K_e^2 r_o^2}{K_f} h v_f \text{Log } 2 \quad (\text{III. 26})$$

$$v_{\text{abs}}(T) = v_a + B \coth \frac{h\nu_f}{2 kT} \quad (\text{III. 27})$$

$$S_f = \frac{L_{\text{em}}^2(o) h\nu_e}{2 \text{Log } 2 (h\nu_f)^3} \quad (\text{III. 33})$$

$$S_e = \frac{L_{\text{abs}}^2(o) h\nu_f}{2 \text{Log } 2 (h\nu_e)^3} \quad (\text{III. 34})$$

CHAPITRE III

ESSAI D'APPLICATION DU MODELE DES COURBES DE CONFIGURATION AU CENTRE F.

1 - DETERMINATION DES QUANTA DE VIBRATION ET DES CONSTANTES DE FORCE DES DEUX NIVEAUX.

On a vu que la bande d'émission rouge est double et que le spectre d'excitation comporte au minimum deux bandes. Les résultats exploités ici correspondent seulement aux bandes principales d'émission et d'excitation. En effet, les résultats relatifs au deuxième maximum d'émission situé vers $6700 \text{ \AA}$ à 293 K sont très peu précis, étant donné les difficultés expérimentales auxquelles nous nous sommes heurtés. On a pu uniquement estimer la largeur de la bande qui peut être fortement entachée d'erreur.

Toutefois, le problème reste de savoir quelles sont les composantes des spectres d'excitation qu'il faut faire correspondre à celles des spectres d'émission. Nous avons alors admis que la composante gaussienne la plus importante du spectre d'excitation correspond à la composante la plus intense de l'émission. C'est d'ailleurs la partie centrale de la bande d'excitation la plus forte ($4000 \text{ \AA}$) qui a été utilisée pour exciter le spectre d'émission.

On a représenté sur les figures III.10 et III.11 les variations avec la température de la largeur de la bande d'émission de chacune

des gaussiennes. On supposera que ces variations sont décrites par la formule III.21.

Les figures III.12 et III.13 représentent les variations de la position du maximum d'intensité de chaque bande d'émission en fonction de la température. Les courbes joignant les points sont les courbes théoriques approchées.

Sur les figures III.14 on a porté les largeurs de la bande d'excitation en fonction de la température pour la composante la plus intense. La courbe joignant les points est celle déduite des calculs par application de la formule III.25. La figure III.15 correspond aux variations de la largeur de la bande d'excitation située à 3500 Å.

Les figures III.16 et III.17 indiquent quelques points représentatifs de la variation avec la température, de la position du maximum d'excitation des deux bandes considérées.

A partir des lois de variation des largeurs de bande, nous tirons de ces résultats les valeurs des quanta de vibration des deux états excité (émetteur) et fondamental.

$$\begin{aligned} h\nu_e &= 0,0248 \text{ eV, soit } 200 \text{ cm}^{-1} \\ h\nu_f &= 0,0298 \text{ eV, soit } 240 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Les positions à 0 K des maximums des bandes principales d'excitation et d'émission sont voisines de celles correspondant à 77 K.

$$\begin{aligned} h\nu_{em}(o) &= 2,044 \text{ eV et } \nu_{em}(o) = 16487 \text{ cm}^{-1} \\ h\nu_{abs}(o) &= 3,23 \text{ eV et } \nu_{abs}(o) = 26050 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Afin de déterminer les constantes de force de l'état supérieur de la transition d'émission et de l'état fondamental, formules (III.7 et III.8), nous supposerons que la masse du système vibrant est approximativement

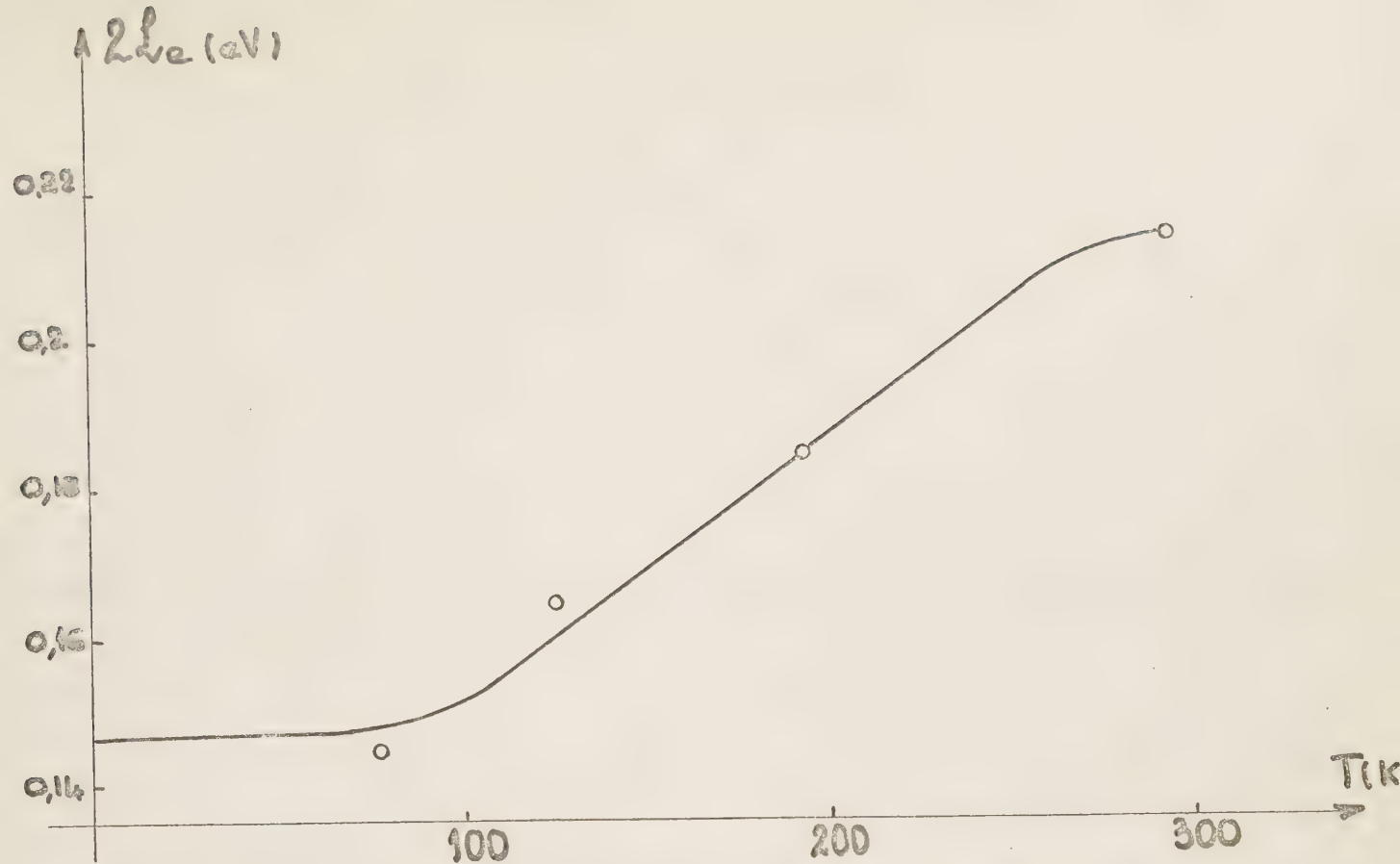


Figure III-10 : Variation de la largeur de la bande d'émission située à 6300 Å à 293 K du cristal coloré de CaO.

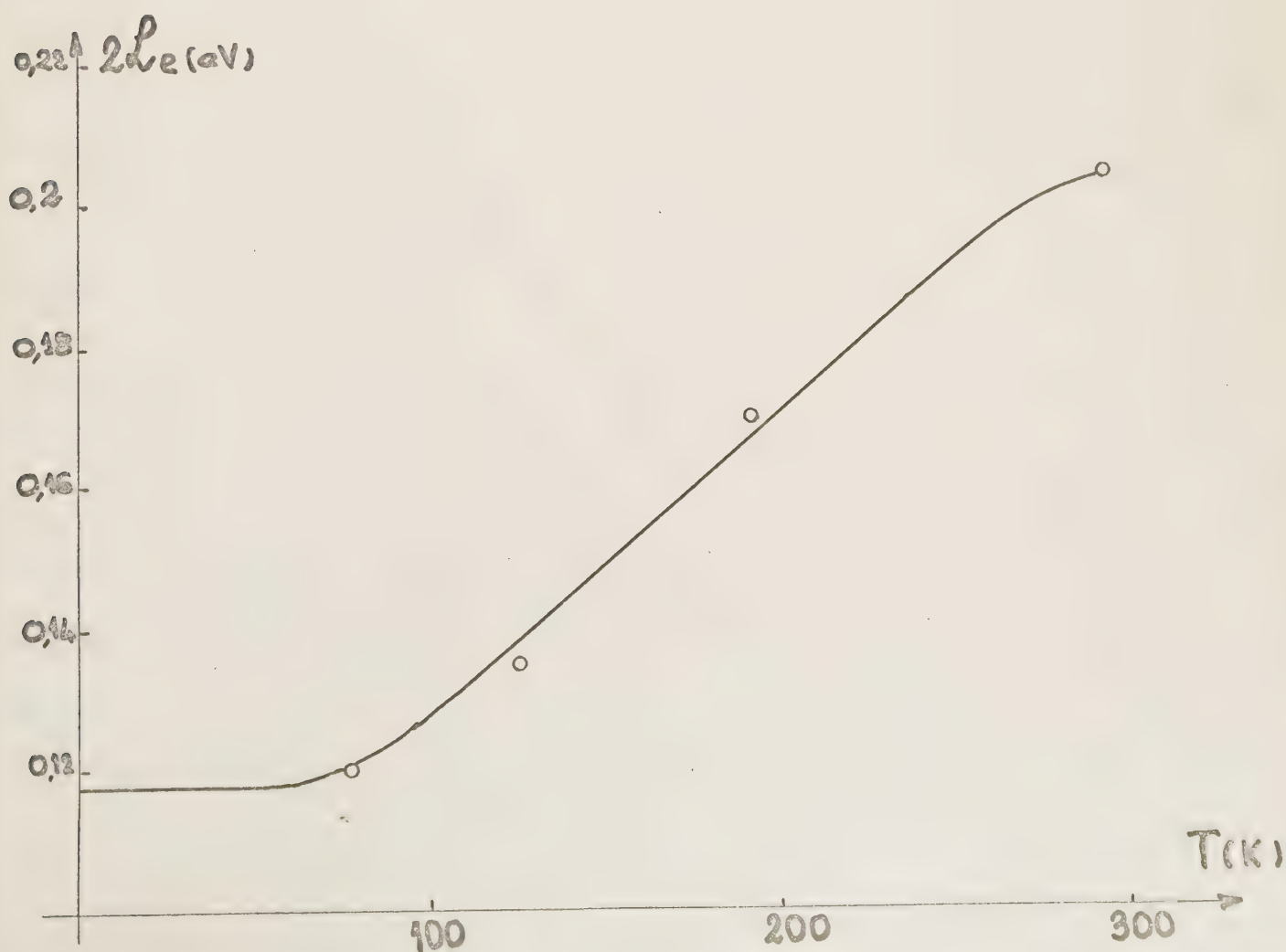
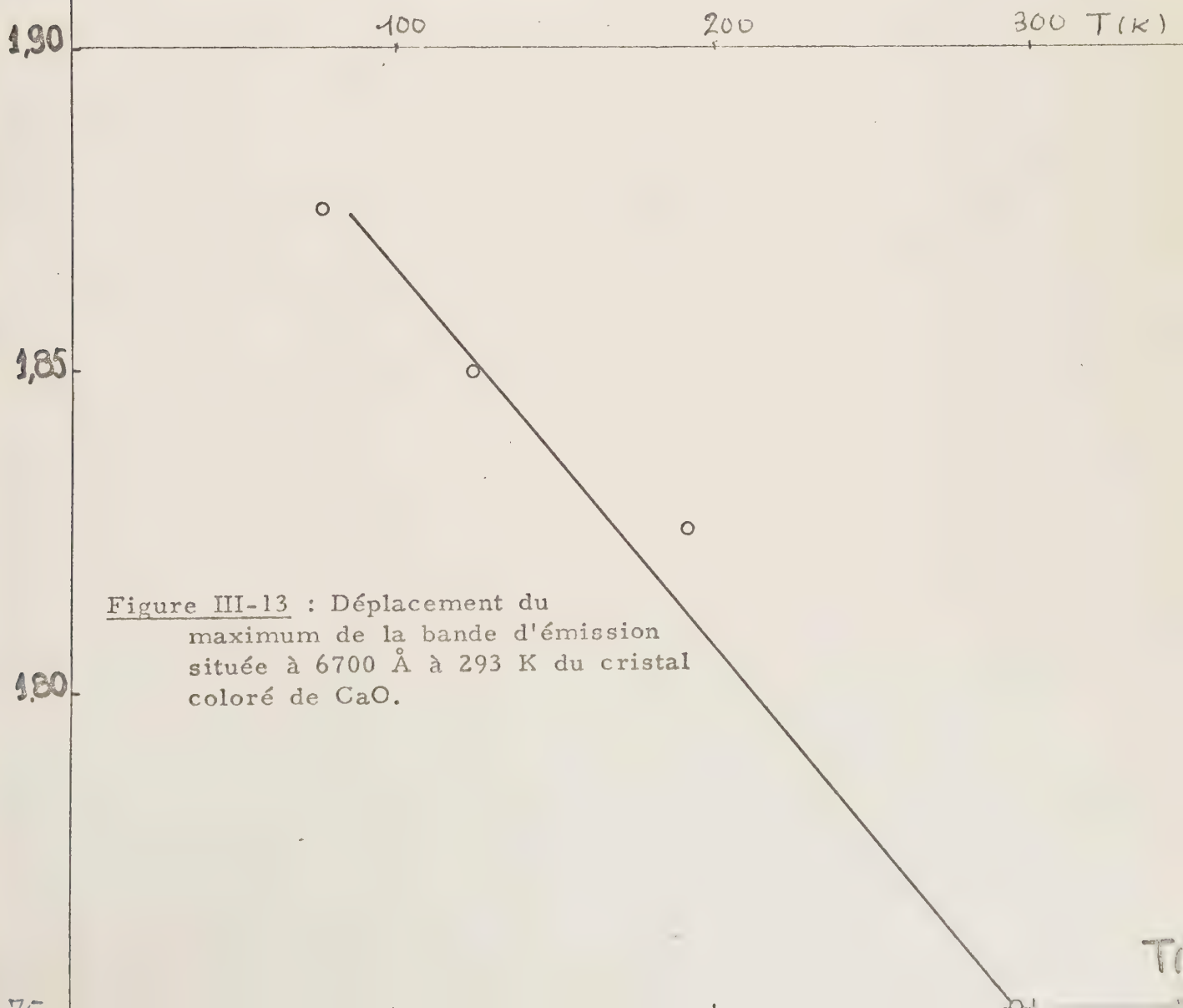
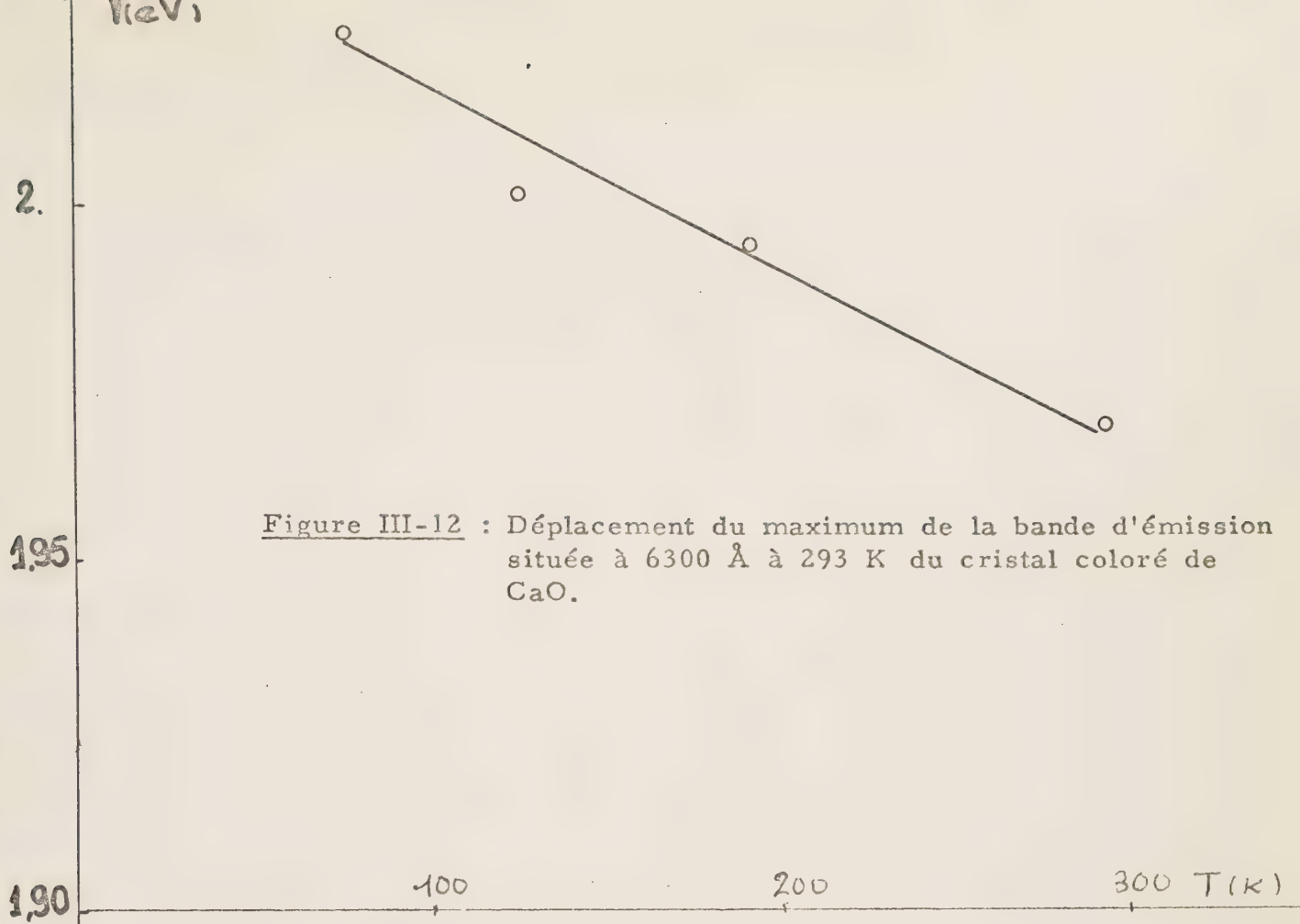
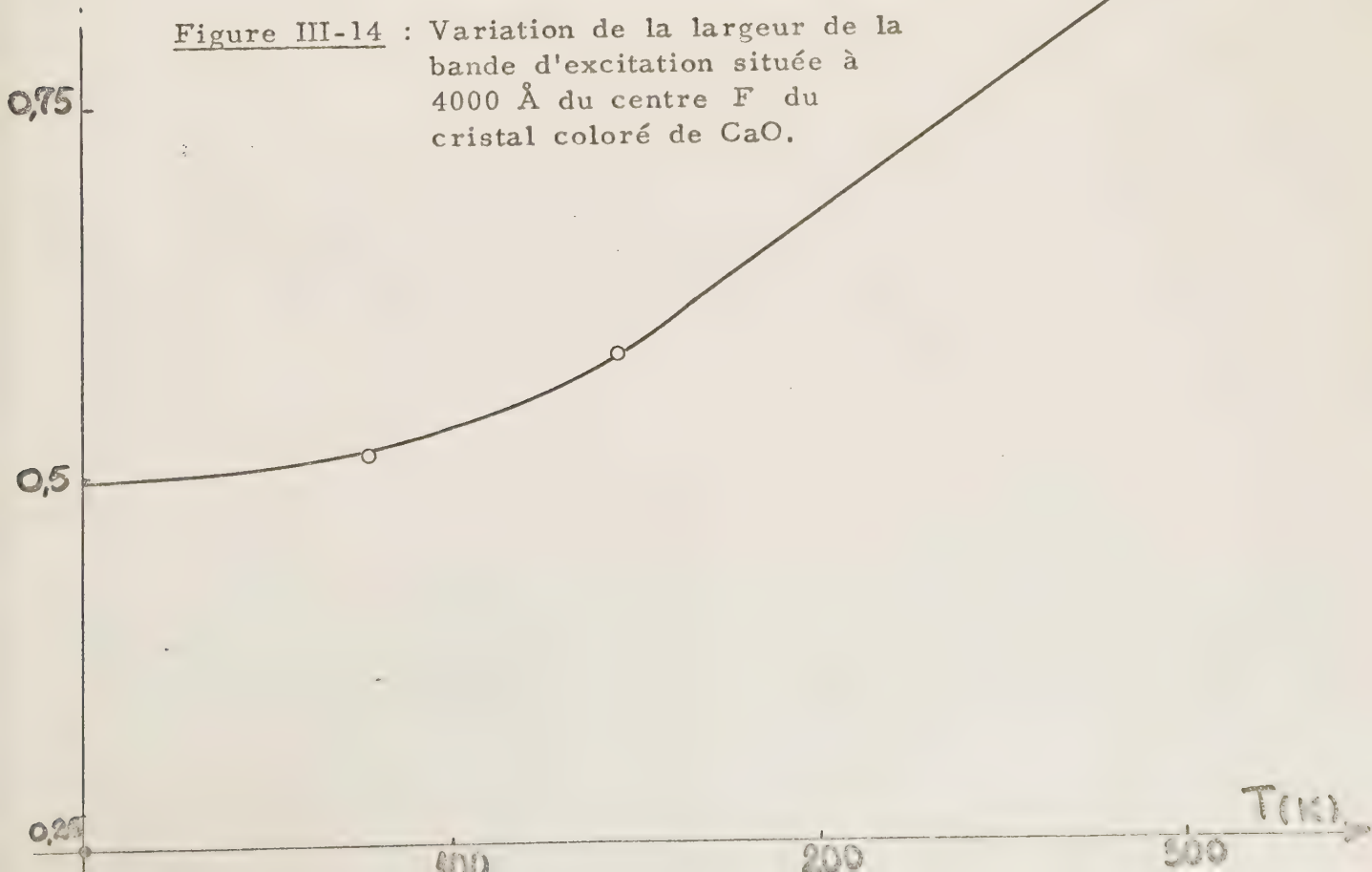
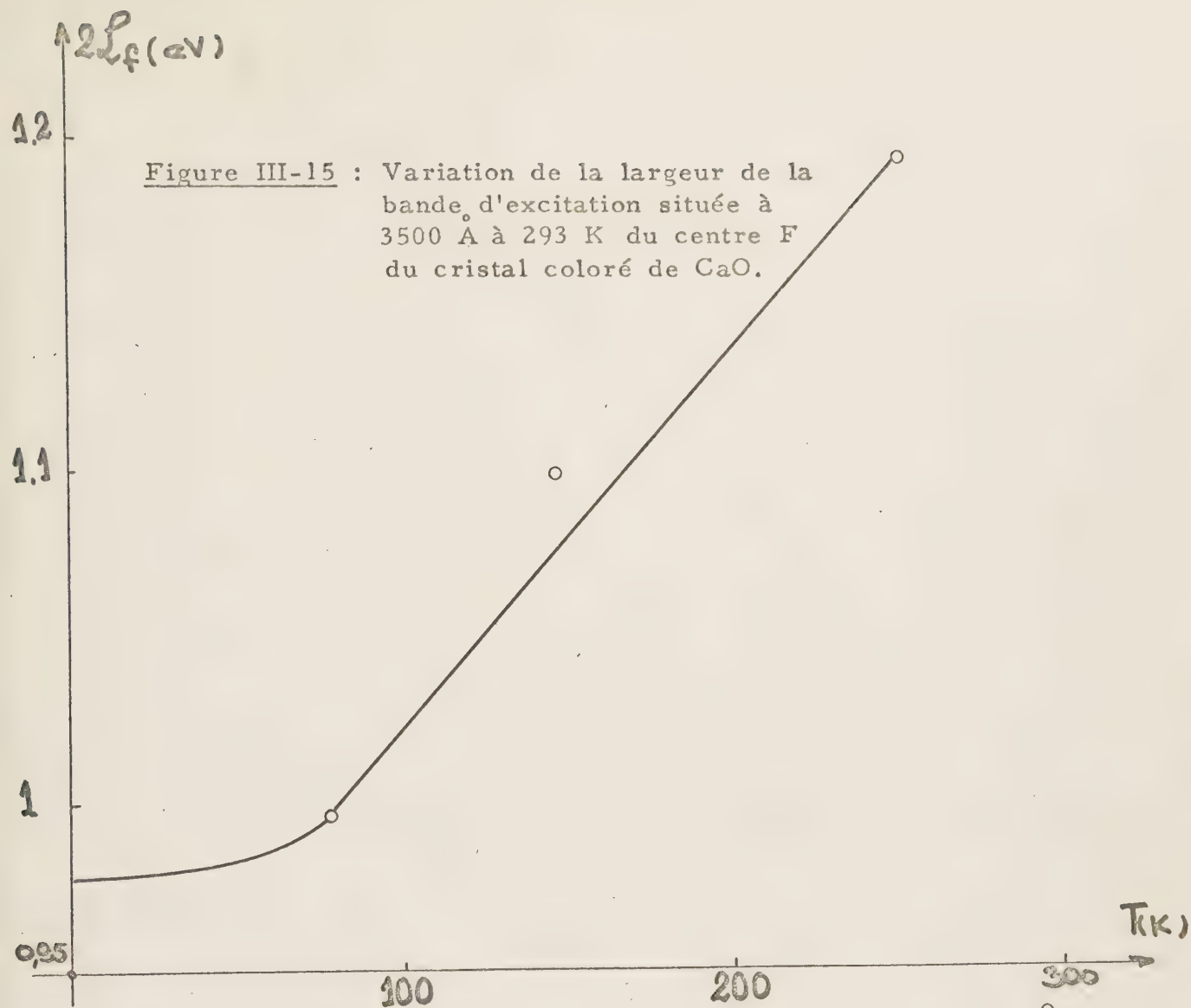
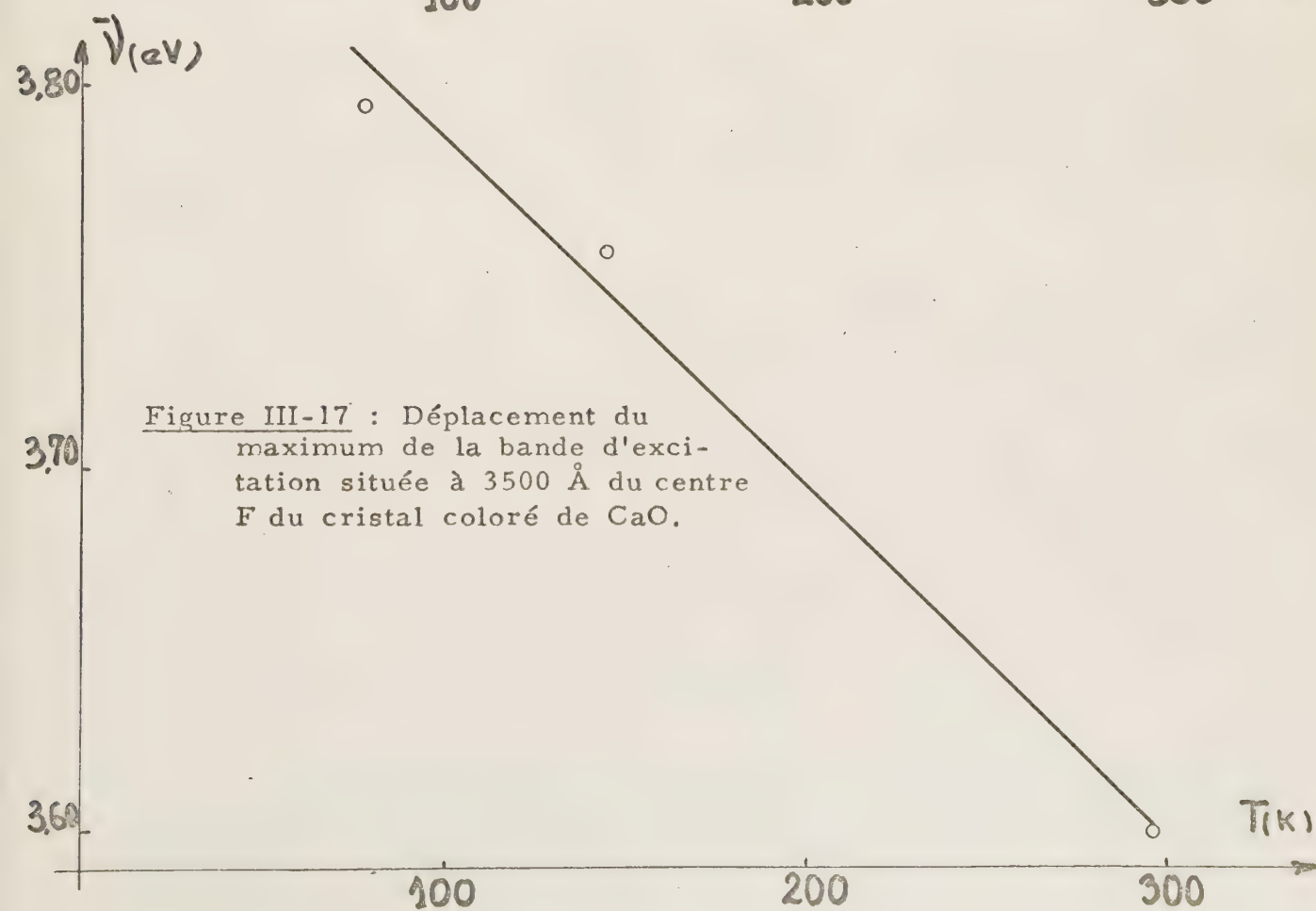
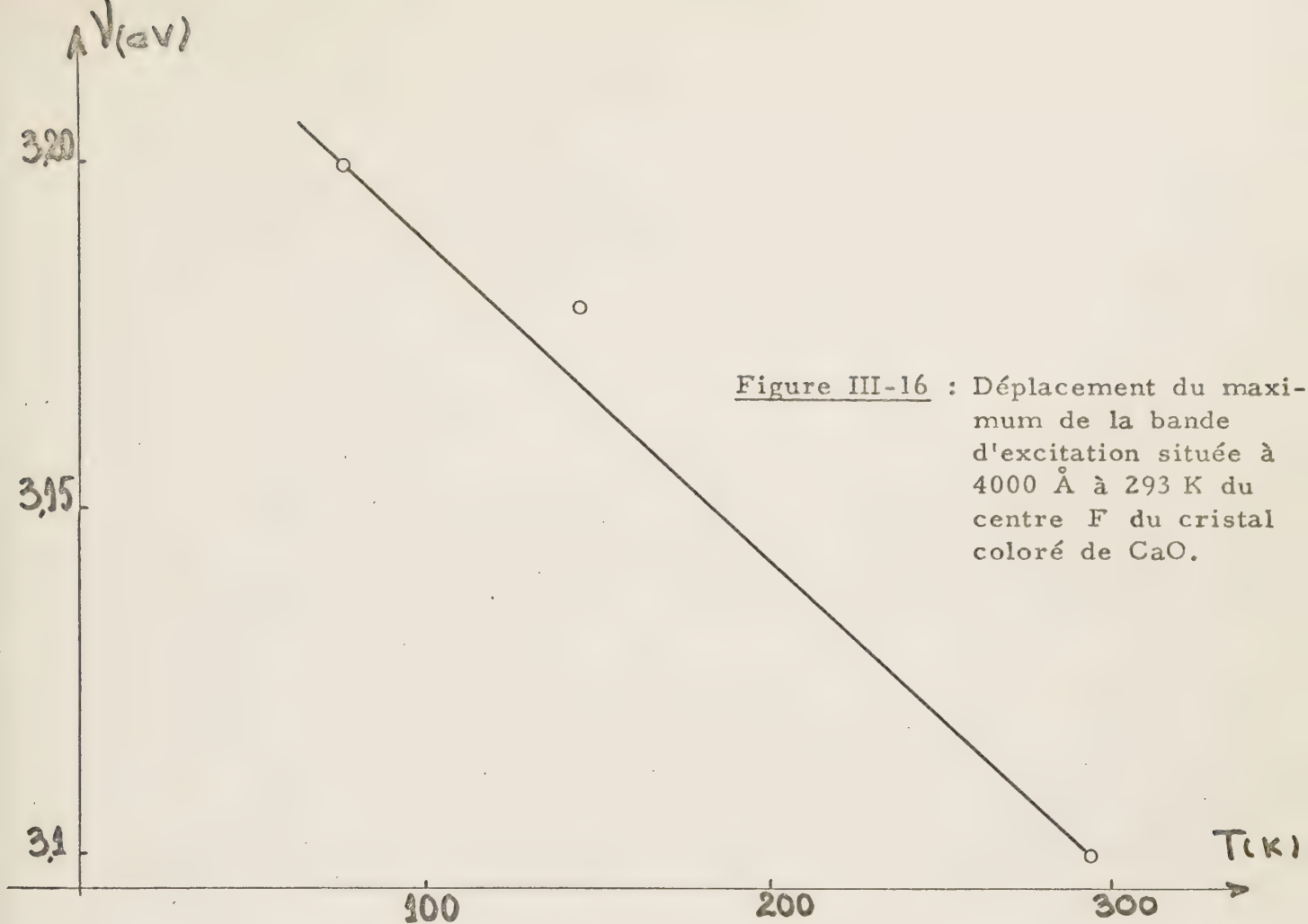


Figure III-11 : Variation de la largeur de la bande d'émission située à 6700 Å à 293 K du cristal coloré de CaO.







celle des six ions Ca^{2+} les plus proches voisins du centre et que les vibrations effectuées par ces ions sont symétriques.

$$\text{D'où : } M = 4.10^{-25} \text{ Kg}$$

$$K_e = 576 \text{ N/m} \quad \text{et} \quad K_f = 830 \text{ N/m.}$$

Pour étudier le mécanisme de la transition du centre F, nous avons, dans une première hypothèse, admis que deux niveaux seulement intervenaient, c'est-à-dire que le niveau atteint après l'absorption était le niveau émetteur.

2 - MODELE A DEUX NIVEAUX.

On applique le modèle des courbes de configuration en considérant qu'il n'existe qu'un seul mode de vibration pour l'état excité et qu'il s'agit de vibrations symétriques.

En utilisant les formules III.22, III.26, III.15 et III.16 on peut déterminer r_0 et U_0 , abscisse et ordonnée du minimum de la courbe de configuration de l'état excité, en prenant comme origine celui de l'état fondamental.

Le calcul ainsi mené fournit des résultats incompatibles entre eux. En effet, la valeur de U_0 donnée par la formule III.15 est de 17.000 cm^{-1} , alors que celle obtenue à partir de la formule III.16 est de 24.000 cm^{-1} . D'autre part, les valeurs des nombres de quanta d'agitation thermique S_e et S_f de l'état excité et fondamental calculés au moyen des formules III.33 et III.34 sont respectivement 6 et 70, tandis que celles obtenues avec les relations $S_f h\nu_f = 1/2 K_f r_0^2$, $S_e h\nu_e = 1/2 K_e r_0^2$ sont $S_f \simeq S_e \simeq 20$.

Il nous a donc fallu abandonner ce modèle trop simplifié au profit d'un autre qui ferait intervenir deux états excités. D'autre part, la durée de vie de 3 millisecondes de l'état excité mesurée par

HENDERSON /III.2/ montre que la transition entre ces deux états devrait être interdite; l'absorption serait alors extrêmement faible et par suite l'excitation impossible.

3 - MODELE A TROIS NIVEAUX.

Dans cette hypothèse, nous faisons donc intervenir deux niveaux excités; l'un e' atteint après l'absorption, tandis que l'autre e est responsable de l'émission observée.

On utilise les formules II'.21 et III.25 qui donnent en fonction de la température les variations des largeurs de bande d'émission et d'excitation. On obtient donc, ici encore

$$h\nu_e = 0,0248 \text{ eV soit } 200 \text{ cm}^{-1}$$

$$h\nu_{e'} = 0,0298 \text{ eV soit } 240 \text{ cm}^{-1}$$

Les formules III.22 et III.16 permettent alors de placer la courbe de configuration de l'état excité émetteur e . Leur application donne :

$$r_{oe} = 0,067 \text{ \AA}$$

$$\text{et } U_{oe} = 17413 \text{ cm}^{-1}$$

On peut noter que la raie sans phonon qui a été observée par HENDERSON /III.2/ et qui se situe à $5740 \text{ \AA}$, correspond à une énergie de 17420 cm^{-1} . D'après notre modèle cette raie aurait pour nombre d'ondes 17413 cm^{-1} , ce qui montre que dans le cas de l'émission nos résultats sont compatibles avec ceux d'HENDERSON sur la raie sans phonon.

Il s'agit à présent de disposer la courbe de configuration de l'état excité e' obtenu après absorption. Pour cela nous utiliserons la formule III.27 qui donne la variation de la position du maximum de la bande d'excitation en fonction de la température. Ainsi qu'on le verra dans le

Chapitre IV, on peut écrire la formule III.27 de la manière suivante, lorsqu'intervient une seule coordonnée de configuration, ce qui est le cas pour les vibrations entièrement symétriques :

$$\nu_{abs}(T) = \nu_a + \frac{1}{4} h\nu_f \left(\frac{\nu_{e'}^2}{\nu_f^2} - 1 \right) \coth \frac{h\nu_f}{2 kT}$$

On déduit des résultats expérimentaux :

$$\frac{\nu_{e'}}{\nu_f} = 0,0706$$

$$\text{soit } \nu_{e'} = 0,002 \text{ eV ou } 17 \text{ cm}^{-1}.$$

Les relations III.7 et III.26 donnent alors une valeur de $K_{e'}$ très faible et une valeur très élevée de r_{O_e}' qui ne peuvent correspondre à la réalité. On doit donc en déduire que même en considérant deux niveaux excités l'hypothèse suivant laquelle seules joueraient un rôle les vibrations symétriques du centre, doit être rejetée. Ainsi examinerons-nous dans le chapitre suivant un modèle plus élaboré faisant intervenir des vibrations non symétriques.

CHAPITRE IV

CALCUL DES MOMENTS. APPLICATION AU CENTRE F.

MARKHAM /III.6/ en 1959 a développé le calcul des moments et plus récemment, HUGUES /III.7/ a utilisé la théorie des moments pour étudier les propriétés optiques des centres F^+ .

1 - MOMENTS DES BANDES.

On définit le moment d'ordre zéro de la raie par l'expression :

$$M_0 = \int_0^{\infty} I(h\nu) d(h\nu) \quad (\text{III.35})$$

le moment d'ordre 1 par :

$$M_1 = \frac{\int_0^{\infty} h\nu I(h\nu) d(h\nu)}{\int_0^{\infty} I(h\nu) d(h\nu)} \quad (\text{III.36})$$

et le moment d'ordre 2 par :

$$M_2 = \frac{\int_0^{\infty} (h\nu - h\nu_0)^2 I(h\nu) d(h\nu)}{\int_0^{\infty} I(h\nu) d(h\nu)} \quad (\text{III.37})$$

D'une manière générale, pour $n \geq 2$, le moment M_n a pour valeur :

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} (h\nu - h\nu_0)^n I(h\nu) d(h\nu)}{\int_0^{\infty} I(h\nu) d(h\nu)} \quad (\text{III. 38})$$

MARKHAM /III. 6/ a utilisé pour faire l'étude de l'absorption, les hamiltoniens décrits par les expressions suivantes :

a) Pour l'état fondamental :

$$H_f = \mathcal{E}_f(T) + W_{cf} + V_f \quad (\text{III. 39})$$

Avec :

$$E = \mathcal{E}_f(T) + \sum_j h\nu_{fj} \left(V_j + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III. 40})$$

b) Pour l'état excité :

$$H_e = \mathcal{E}_e(T) + W_{ce} + V_e \quad (\text{III. 41})$$

Avec :

$$E' = \mathcal{E}_e(T) + \sum_j h\nu_{ej} \left(v'_j + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III. 42})$$

où E et E' désignent l'énergie totale et où v_j et v'_j sont respectivement les nombres de quanta de vibration du $j^{\text{ème}}$ mode lorsque l'électron se trouve dans l'état fondamental, ou dans l'état excité.

MARKHAM a représenté la bande d'absorption par l'expression :

$$\alpha(\nu) = \frac{K_f}{2\pi} \times \text{valeur moyenne} \int \left\{ \chi \right\}_e e^{2\pi i \frac{(H_e - H_f)}{h}} \left\{ \chi \right\}_e^{-i\nu t} dt \quad (\text{III. 43})$$

Avec :

$$\nu = \frac{E' - E}{h}$$

χ est une fonction qui contient des termes anharmoniques. Il a calculé la valeur de M_1 , qui représente l'énergie du centre de la bande, et a trouvé l'expression générale .

$$M_1 = \Delta \varepsilon(T) + \frac{1}{4} \sum_j \varepsilon_{jj} h\nu_{fj} \cdot \coth \frac{1}{2} \frac{h\nu_{fj}}{kT} \quad (\text{III. 44})$$

Le deuxième moment est de la forme :

$$M_2 = \sum_j \varepsilon_j^2 \left[\frac{h}{4\pi^2 \nu_{fj}^2} \right] \coth \frac{h\nu_{fj}}{2kT} + \frac{1}{8} \sum_j \varepsilon_{jj}^2 \left[\frac{h^2}{16\pi^4 \nu_{fj}^2} \right] \coth^2 \left(\frac{h\nu_{fj}}{2kT} \right) \quad (\text{III. 45})$$

où les coefficients ε_j sont définis par :

$$\varepsilon_j = \left[\frac{\partial(\Delta \varepsilon)}{\partial(q_j)} \right]_{R_f}$$

$$j_k = \left[\frac{\partial^2(\Delta \varepsilon)}{\partial q_j \partial q_k} \right]_{R_f}$$

les q_j étant les coordonnées normales et les R des coordonnées nucléaires.

Lorsque dans chaque état électronique considéré les modes j ont la même fréquence, on obtient pour le premier moment :

$$M_{1(T)} = \Delta \varepsilon + \frac{\alpha}{4} h\nu_f \left(\frac{\nu_e^2}{\nu_f^2} - 1 \right) \coth \frac{h\nu_f}{2kT}$$

$$M_{1(o)} = \Delta \varepsilon + \frac{\alpha}{4} h\nu_f \left(\frac{\nu_e^2}{\nu_f^2} - 1 \right)$$

D'où :

$$M_{1(T)} - M_{1(o)} = \frac{\alpha}{4} h\nu_f \left(\frac{\nu_e^2}{\nu_f^2} - 1 \right) \left(\coth \frac{h\nu_f}{2kT} - 1 \right) \quad (\text{III. 46})$$

où ν_e est la fréquence de vibration de l'état supérieur et ν_f celle de l'état fondamental, α étant le nombre de coordonnées normales qui interviennent. C'est aussi la somme des dégénérescences des modes.

La relation (III.46) a exactement la même forme que (III.27).

HUGUES /III.7/ s'inspirant des travaux de MARKHAM a appliqué le calcul des moments à l'étude des centres F^+ dans l'oxyde de calcium. Il a introduit le facteur de Huang Rhys, S et a trouvé les résultats suivants :

$$M_2 = S_A h^2 \nu_A^2 + S_e h^2 \nu_E^2 + \frac{3}{2} S_T h^2 \nu_T^2 \quad (\text{III.47})$$

$$M_3 = S_A h^3 \nu_A^3 + S_E h^3 \nu_E^3 + \frac{3}{2} S_T h^3 \nu_T^3 \quad (\text{III.48})$$

L'indice A est relatif aux modes symétriques, l'indice E aux modes non symétriques deux fois dégénérés et T désigne les modes trois fois dégénérés et non symétriques.

Ensuite pour exprimer la dépendance de M_2 avec la température, HUGUES a remplacé S_A par $S_A (2 \bar{n}_A + 1)$ avec :

$$\bar{n}_A = \exp \left(\frac{h \nu_A}{kT} - 1 \right)^{-1}$$

M_3 au contraire est pratiquement indépendante de la température.

Pour des vibrations de même fréquence $\nu_E = \nu_T$, il a fait l'approximation : $S_E = S_T = S$ et obtient finalement les expressions suivantes :

$$M_2(T) = (S_A + \frac{5}{2} S) h^2 \nu^2 \coth \frac{h \nu}{2 kT} \quad (\text{III.49})$$

$$M_3 = (S_A + \frac{5}{2} S) \frac{1}{(2\pi)^6} \cdot \frac{h^3}{\nu^3} \quad (\text{III.50})$$

Dans la suite, nous ferons les mêmes approximations pour étudier l'absorption du centre F . Signalons que dans le cas où la forme de la bande est gaussienne, le calcul du deuxième moment M_2 donne une

relation simple entre la demi-largeur de la bande d'absorption et M_2 /III.8/ soit :

$$L_{\text{abs}} = 1,175 \sqrt{M_2} \quad (\text{III.51}).$$

Comme à 0 K, la bande d'absorption est effectivement gaussienne (formule III.24), on peut donc écrire :

$$L_{\text{abs}}(0) = 1,175 \sqrt{M_2(0)} \quad (\text{III.52})$$

2 - APPLICATION AU CENTRE F.

Les travaux menés au Laboratoire par LOUAT, CHAMPAGNON et DUVAL /III.9/ ont montré que dans le cas des centres F de CaO, le couplage avec les modes symétriques est "quenché". Etudiant le déplacement de la raie sans phonon sous l'action d'une pression exercée sur le cristal, ils ont constaté que seules les déformations qui se transforment comme les modes E_g et T_{2g} non symétriques intervenaient et que les déformations qui se transforment comme le mode A_1 symétrique n'ont pas d'effet sensible.

C'est par conséquent l'influence du couplage avec les modes E_g ou T_{2g} non symétriques qu'il y a lieu de considérer. Néanmoins les modes symétriques existent et on doit les faire intervenir dans le calcul du premier moment qui représente l'énergie moyenne de la bande d'absorption. Dans la relation (III.46) il faut alors prendre en considération six coordonnées normales, soit :

$$\alpha = 6$$

Ce nombre correspond aussi à un mode A_1 une fois dégénéré, un mode E_g deux fois dégénéré et un mode T_{2g} trois fois dégénéré. On trouve ainsi pour l'état excité e' :

$$\frac{\nu_e}{\nu_f} = 0,810$$

et l'on obtient pour le quantum de vibration de cet état :

$$h\nu_e' = 0,810 h\nu_f = 0,0241 \text{ eV} \quad \text{ou} \quad 194 \text{ cm}^{-1}$$

D'où, en considérant que la masse du système vibrant est encore celle des 6 ions Ca^{2+} les plus proches voisins du centre.

$$K_e' = 514 \text{ N/m}$$

D'après ce qui vient d'être dit sur le couplage des centres avec les vibrations symétriques, on peut dans la formule III.49 regarder S_A comme négligeable.

D'où :

$$M_2(T) = \frac{5}{2} S h^2 \nu_f^2 \coth \frac{h\nu_f}{2 kT} \quad (\text{III. 53})$$

et
$$M_2(0) = \frac{5}{2} S h^2 \nu_f^2 \quad (\text{III. 54})$$

La valeur expérimentale de la largeur de la bande d'absorption à 0 K donne pour le deuxième moment à cette température :

$$M_2 = 0,0187 \text{ eV}^2$$

On obtient alors un facteur de Huang Rhys égal à $S = 30,4$.
En appliquant la relation $S h\nu = \frac{1}{2} K_e' r_o'^2$, on obtient :

$$r_o' = 0,205 \text{ \AA}$$

et la formule III.15 donne : $U_o' = 19\,960 \text{ cm}^{-1}$.

La figure (III.18) représente la courbe de configuration des deux états excités et de l'état fondamental. On aboutit ainsi au fait que, de toutes les hypothèses envisagées, c'est celle qui considère deux niveaux excités, l'un atteint après l'absorption et l'autre responsable de l'émission qui semble mieux rendre compte des propriétés optiques du centre F dans CaO , l'un des niveaux excités au moins ayant des modes de vibrations doubles.

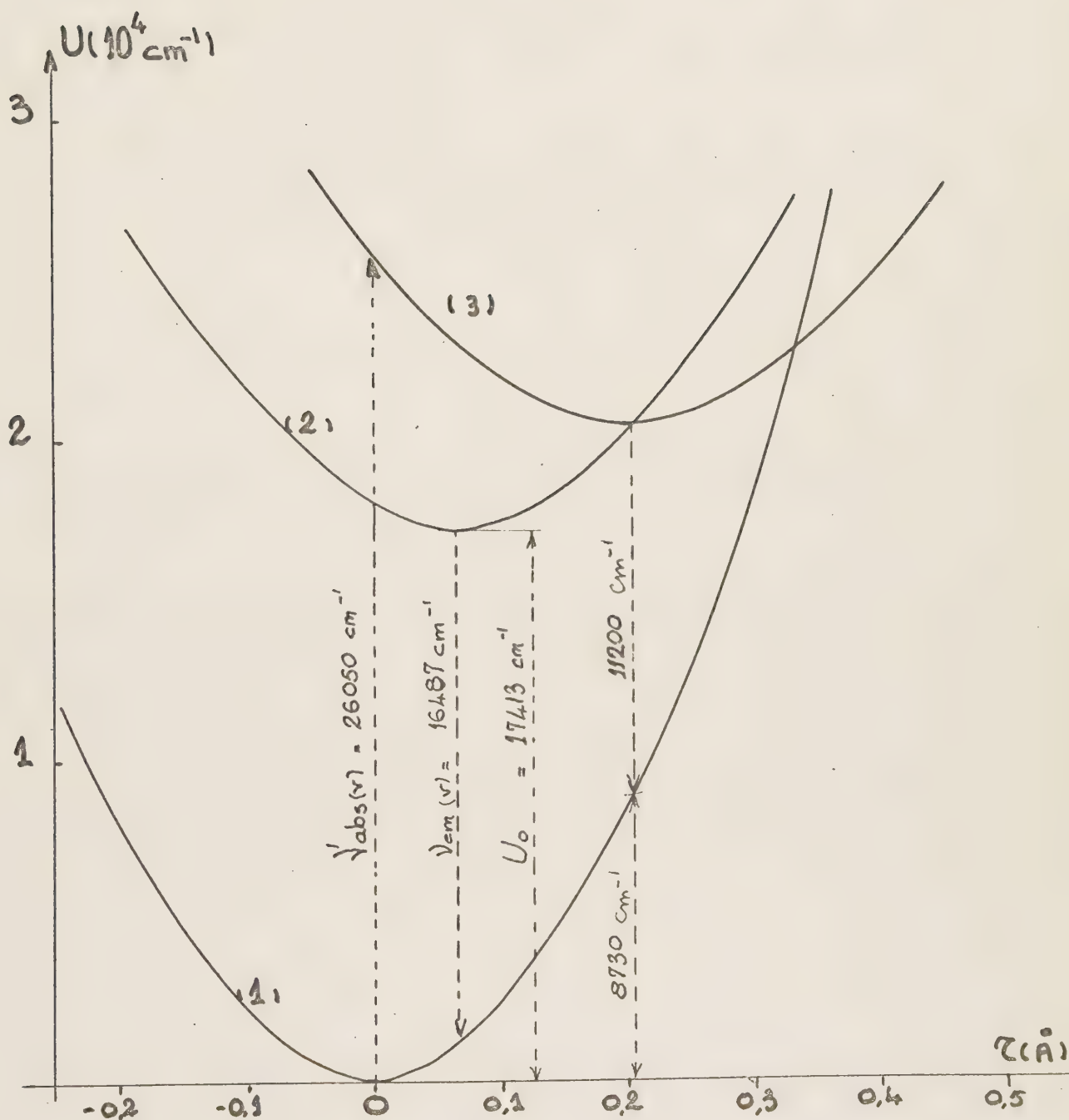


Figure III-18 : Courbe de configuration des états du centre F du cristal coloré de CaO.

On peut alors penser que la largeur importante de la bande d'excitation, très supérieure à celle de la bande d'émission, résulte de l'existence d'un couplage avec plusieurs modes dégénérés dans l'état excité après l'absorption.

D'après la formule III.33, le nombre de quanta d'agitation thermique après l'émission est seulement :

$$S_f = 3,67$$

alors qu'on a vu plus haut qu'après l'absorption il est égal à

$$S_e = 30,4.$$

Cette valeur de S_f est en assez bon accord avec les résultats d'HENDERSON ^{/III 2/}.

Remarque. Dans le modèle relativement complexe considéré ici, on ne peut plus assimiler la coordonnée de configuration r' au déplacement de chaque ion Ca^{2+} voisin du centre F puisque l'on doit faire intervenir deux modes de vibrations non symétriques. On a néanmoins admis que l'approximation de l'oscillateur harmonique était encore valable pour calculer la valeur r'_0 de r' correspondant au minimum d'énergie de l'état excité.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA BANDE D'EMISSION VERTE.

1 - BANDE D'EMISSION.

L'étude des cristaux d'oxyde de calcium a permis de mettre en évidence une émission verte dont le maximum se situe à $4800 \text{ \AA}$ à la température ambiante, ainsi qu'on le voit sur les figures III.2 et III.3, qui donnent les spectres d'émission à différentes températures pour une excitation de $3500 \text{ \AA}$. On observe sur la figure III.19 que cette bande devient très importante par rapport aux deux autres lorsqu'on excite à $2537 \text{ \AA}$. Les variations de la largeur de la bande en fonction de la température sont données par la figure III.20. On admettra que ces variations sont encore décrites avec une bonne approximation par la formule III.21. La figure III.21 indique, pour différentes températures, la position des maximums d'intensité de la bande d'émission verte.

2 - SPECTRE D'EXCITATION.

A la température ambiante le maximum d'excitation a lieu à $2750 \text{ \AA}$. La bande d'excitation pourrait correspondre à celle observée en absorption ($\lambda \approx 2600 \text{ \AA}$).

La figure III.22 représente le spectre d'excitation à différentes températures. On constate que la bande n'est qu'approximativement gaussienne. En ce qui concerne les variations de la largeur de la bande d'excitation en fonction de la température représentées par la figure III.23, on voit que la formule III.25 peut être appliquée au moins de

façon approchée.

La figure III.24 donne la variation de la position du maximum de la bande d'excitation avec la température.

3 - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DES NIVEAUX.

De III.21 et III.25, on tire les valeurs des fréquences de vibration des deux états et les largeurs des bandes à 0 K :

$$h\nu_e = 0,0298 \text{ eV} \text{ soit } \nu_e = 240 \text{ cm}^{-1}$$

$$2 L_e(o) = 0,595 \text{ eV}$$

$$h\nu_f = 0,0352 \text{ eV} \text{ soit } \nu_f = 284 \text{ cm}^{-1}$$

$$2 L_f(o) = 0,450 \text{ eV.}$$

En considérant que la masse du système vibrant est toujours celle des 6 atomes de calcium les plus proches voisins on obtient les constantes de forces :

$$K_e = 830 \text{ N/m}$$

$$K_f = 1160 \text{ N/m}$$

Les positions des maximums d'excitation et d'émission à 0 K obtenues par extrapolation sont :

$$\nu_{\text{abs}(o)} = 4,575 \text{ eV} \text{ ou } 36\,900 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{em}(o)} = 2,685 \text{ eV} \text{ ou } 21\,850 \text{ cm}^{-1}.$$

De la relation III.22, on tire :

$$r_o = 0,196 \text{ Å} \text{ et, d'après III.15 et III.16 :}$$

$$U_o = 3,900 \text{ eV} \text{ soit } 31\,400 \text{ cm}^{-1}.$$

La figure III.25 représente la configuration des deux états considérés du centre responsable de l'émission verte.

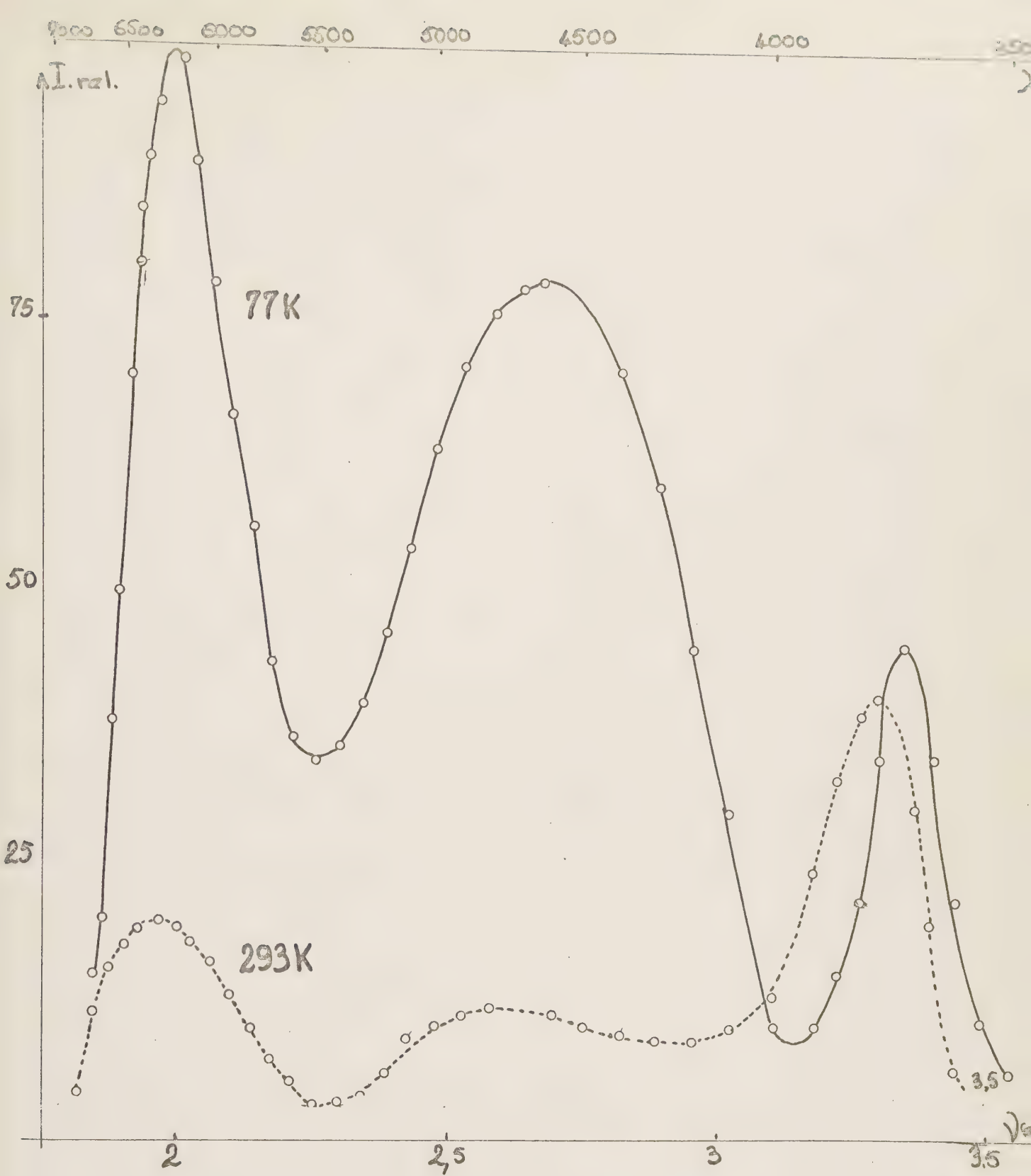
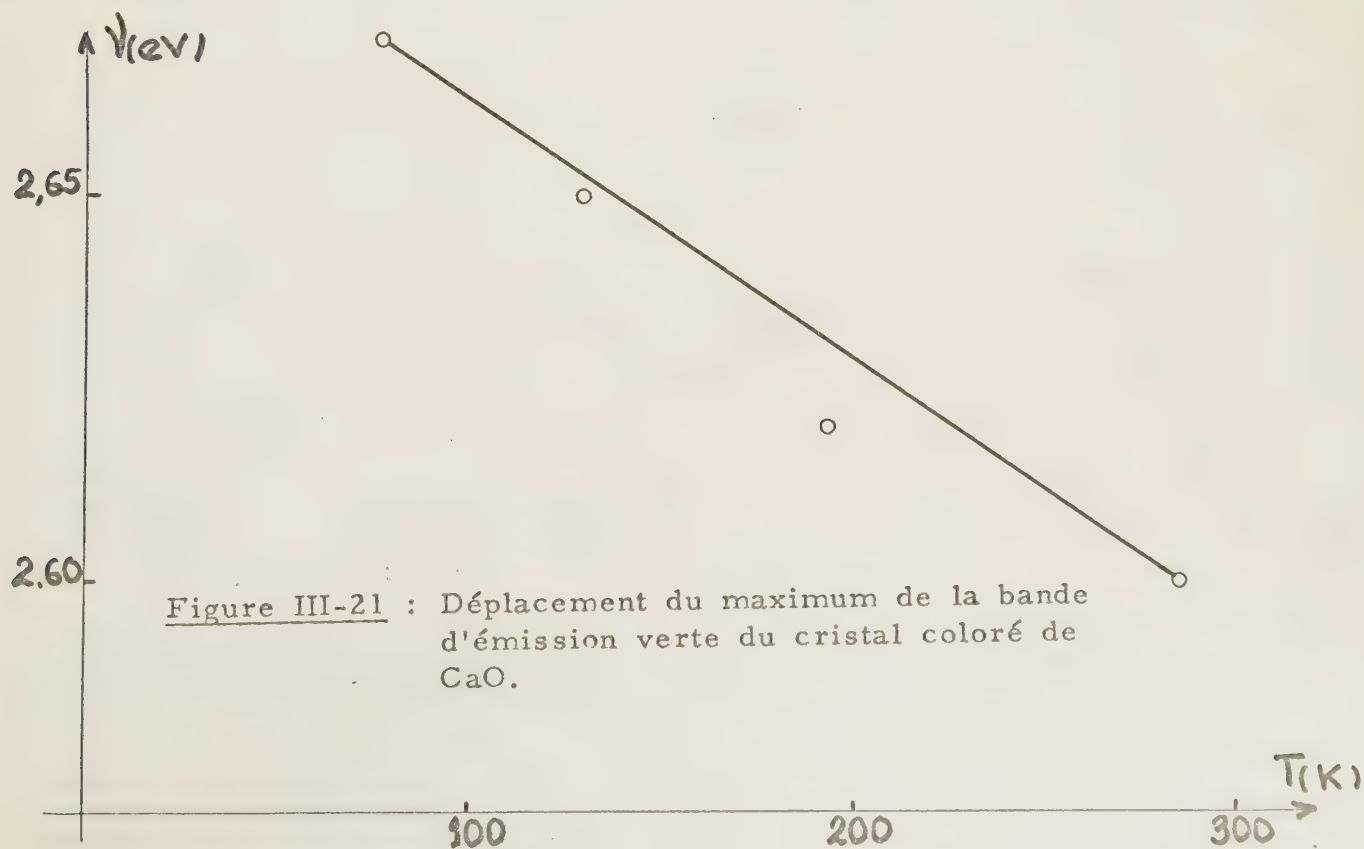
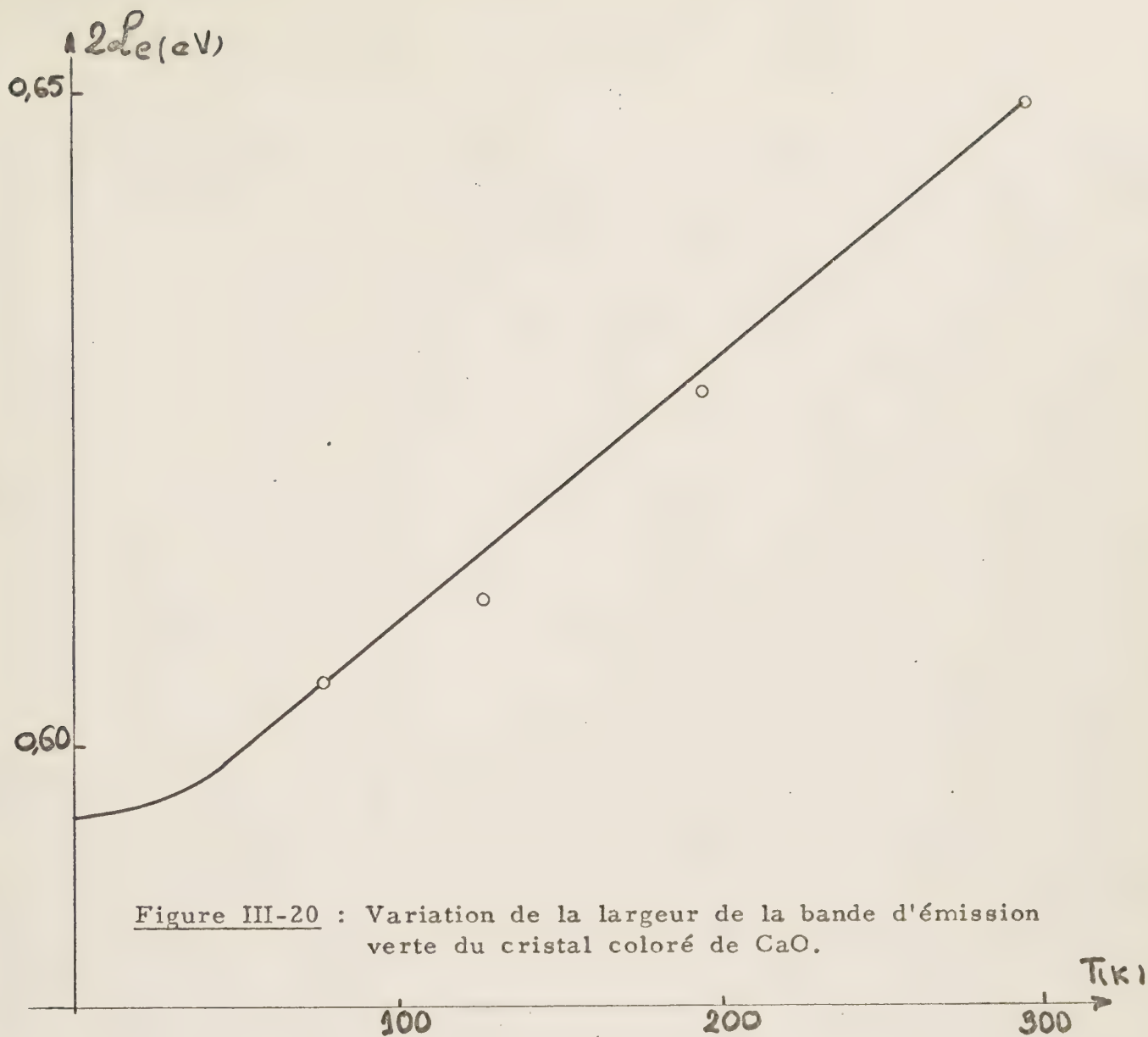


Figure III-19 : Spectre de fluorescence du cristal coloré de CaO.
 - (excitation à 2537 Å).



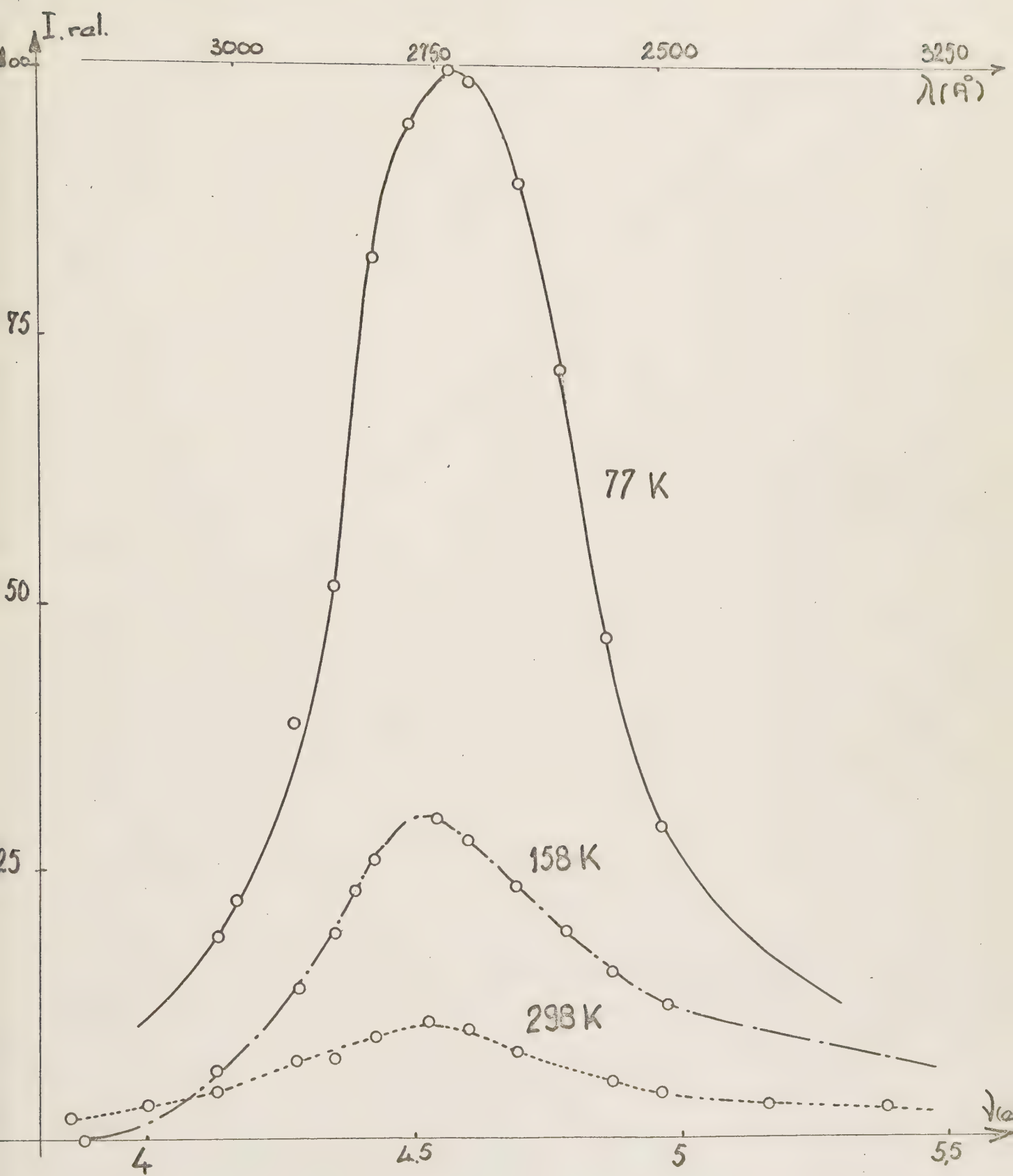
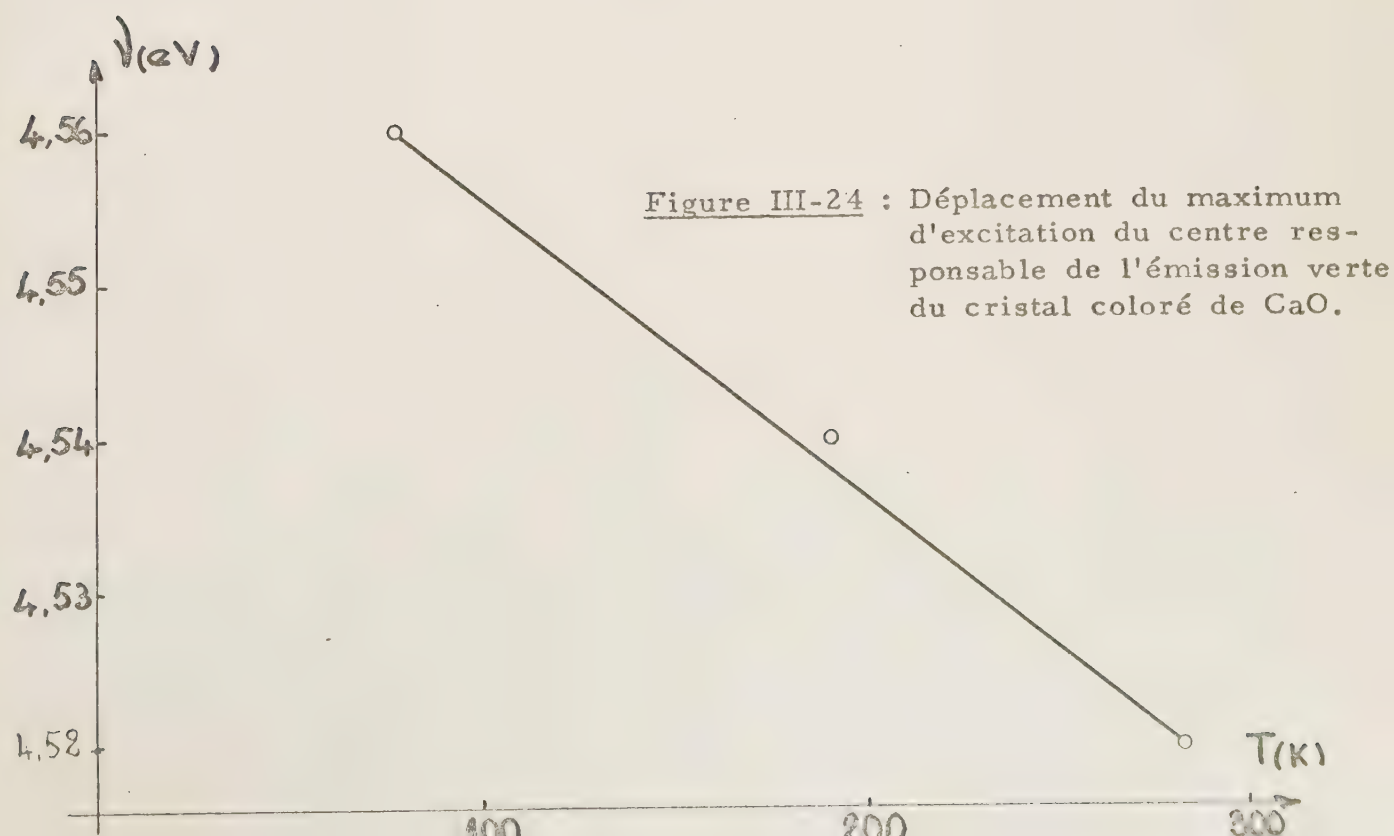
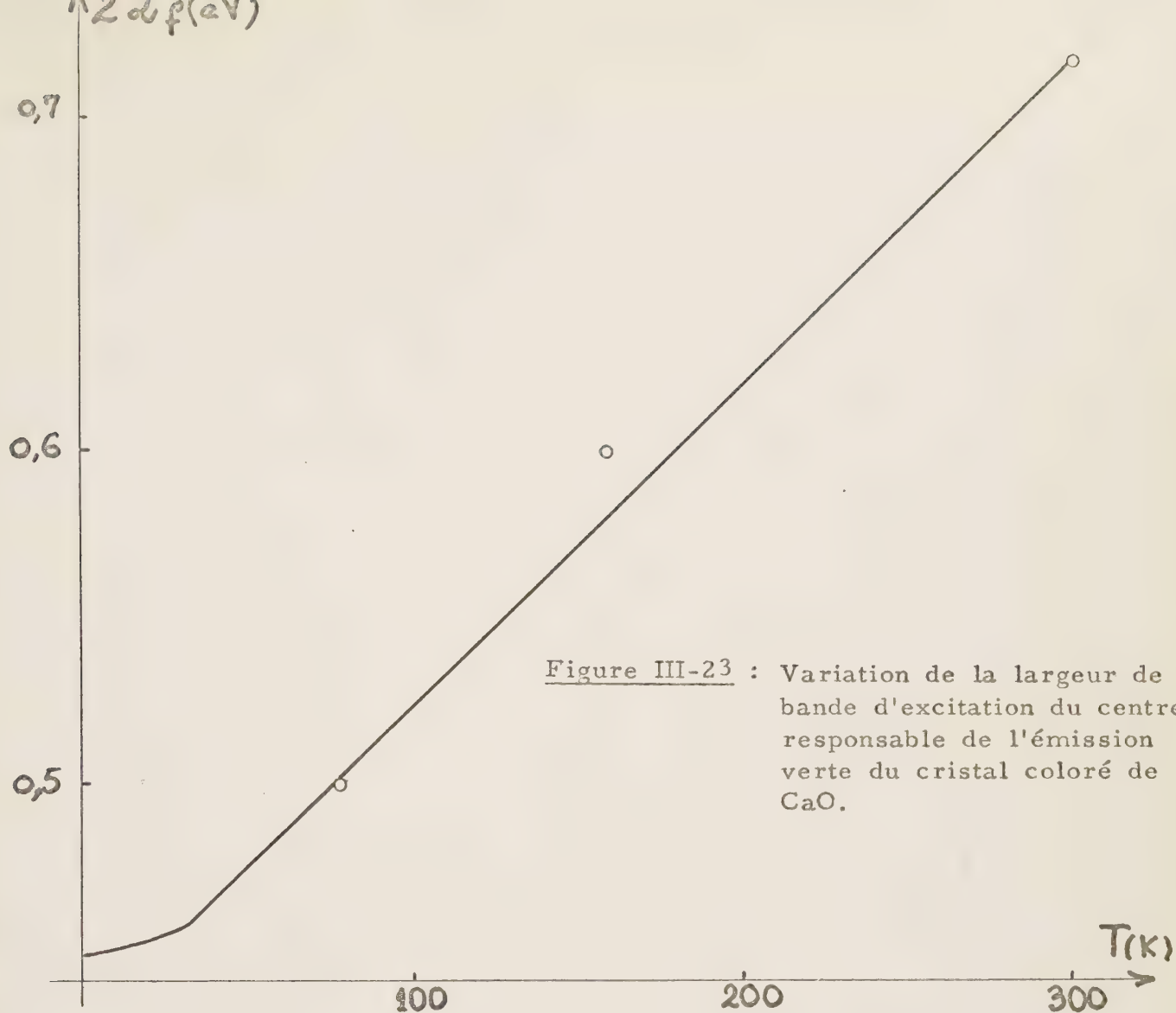


Figure III-22 : Spectres d'excitation du centre responsable de l'émission verte du cristal coloré de CaO.



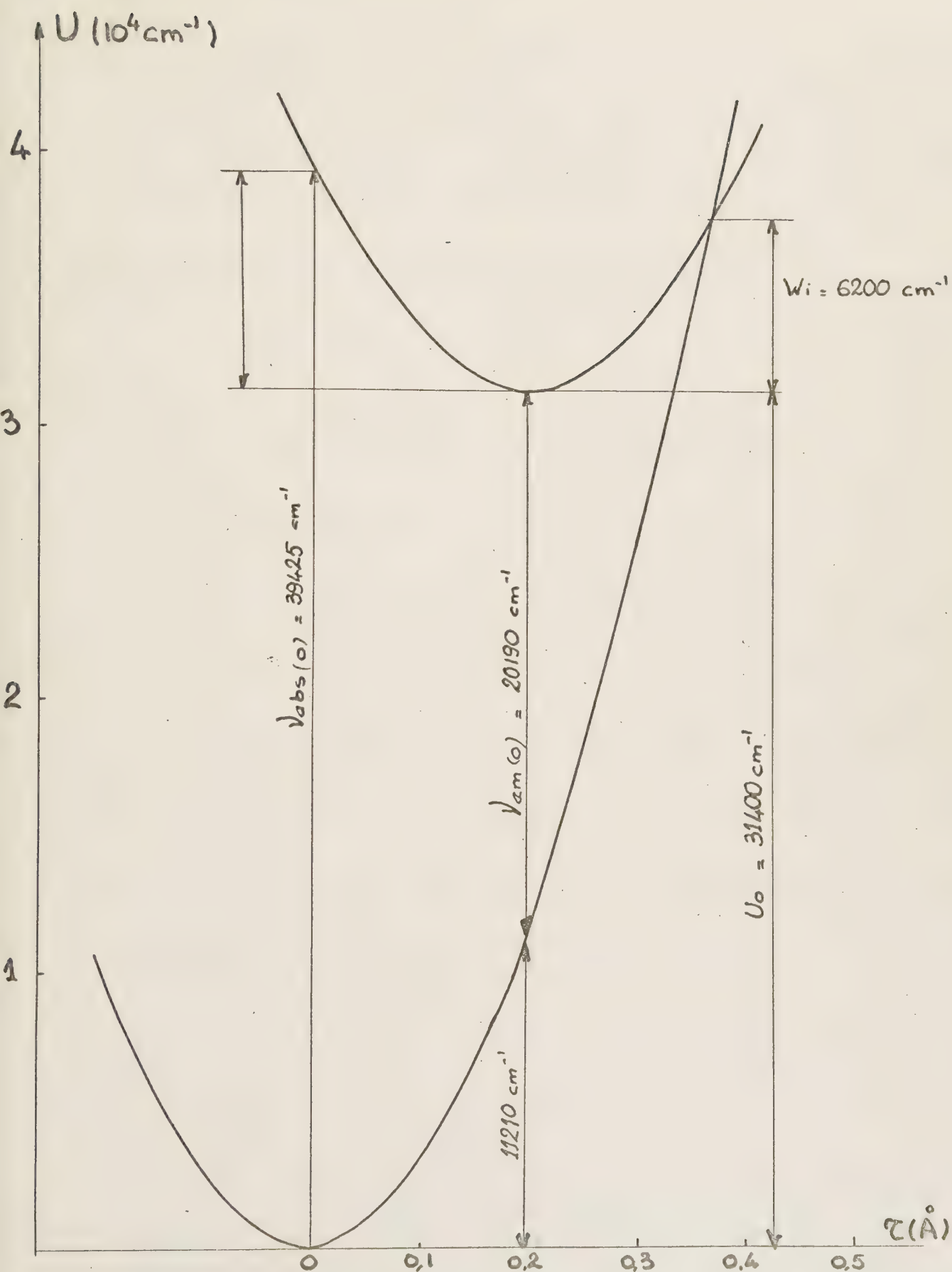


Figure III-25 : Courbe de configuration des états du centre responsable de l'émission verte du cristal coloré de CaO.

De cette représentation on déduit donc la valeur de l'énergie d'activation thermique $W_i = 6200 \text{ cm}^{-1}$, mais la détermination expérimentale de W_i n'a pu être faite en raison de la thermoluminescence d'une part, et par suite de l'impossibilité de porter à trop haute température le cristal sans le détériorer d'autre part.

4 - DETERMINATION DES NOMBRES DE QUANTA D'AGITATION THERMIQUE.

Nous avons, pour les deux états :

$$S_e = \frac{L_e^2(o) \cdot h\nu_e}{2 \text{ Log } 2 (h\nu_f)^3} \quad \text{et} \quad S_f = \frac{L_f^2(o) \cdot h\nu_f}{2 \text{ Log } 2 (h\nu_e)^3}$$

De ces expressions on tire :

$$S_e = 44 \quad \text{et} \quad S_f = 49$$

En utilisant la relation :

$$S_e = \frac{1}{2} \frac{K_e r_o^2}{h\nu_e} \quad \text{et} \quad S_f = \frac{1}{2} \frac{K_f r_o^2}{h\nu_f} \quad \text{on trouve :}$$

$$S_e = 33,5 \quad \text{et} \quad S_f = 40$$

Les nombres obtenus par les deux méthodes sont donc voisins.

Vérification expérimentale. On doit avoir la relation :

$$\frac{L_e(o)}{L_f(o)} = \left(\frac{h\nu_f}{h\nu_e} \right)^{5/2} = \left(\frac{K_f}{K_e} \right)^{5/4}$$

On trouve en fait :

$$\frac{L_e(o)}{L_f(o)} = 1,32 \quad \text{et} \quad \left(\frac{K_f}{K_e} \right)^{5/4} = 1,5$$

Ainsi, la vérification est satisfaisante (écart relatif 13 %). On peut en conclure que le modèle des courbes de configuration avec vibrations symétriques rend bien compte des propriétés du centre responsable de l'émission verte.

CHAPITRE VI

NIVEAUX D'ENERGIE DU CENTRE F.

1 - TRANSITION $^3P \rightarrow ^1S$.

On peut, comme HENDERSON /III.2/ assimiler les états électroniques du centre F à ceux de deux électrons soumis au potentiel radial d'un noyau d'hélium. Dans ce cas, les électrons occuperont l'état fondamental correspondant à la plus basse énergie qui est un état $1S_0$ de spins antiparallèles. Les premiers états excités sont naturellement $2S$ $2P$ qui se décomposent en sous-états excités 3P , 1P , 3S , 1S .

La transition $^3P \rightarrow ^1S$ est en principe interdite par la règle de spin et elle ne peut être observée qu'à des longueurs d'onde supérieures à celles de la transition $^1P \rightarrow ^1S$. Selon HENDERSON, NEELY /III.10/ à partir d'un travail théorique localise cette transition vers $5760 \text{ \AA}$, ce qui par conséquent est très proche de l'émission rouge. La durée de vie de 3 ms de l'état supérieur de cette bande d'émission déterminée par HENDERSON, correspond à une faible force d'oscillateur pour la transition, ce qui la présente également comme interdite. C'est à partir de ces considérations que cet auteur conclut que l'émission à $6300 \text{ \AA}$ correspond à la transition $^3P \rightarrow ^1S$ du centre F qui, comme on peut s'y attendre, n'est pas observée en absorption.

Lorsqu'on examine la transition $^3P \rightarrow ^1S$, on se rend compte qu'elle a trois composantes dont l'une d'elles correspond d'après HENDERSON à la raie sans phonon associée au centre F et située à $5740 \text{ \AA}$. La correspondance des composantes de la transition $^3P \rightarrow ^1S$

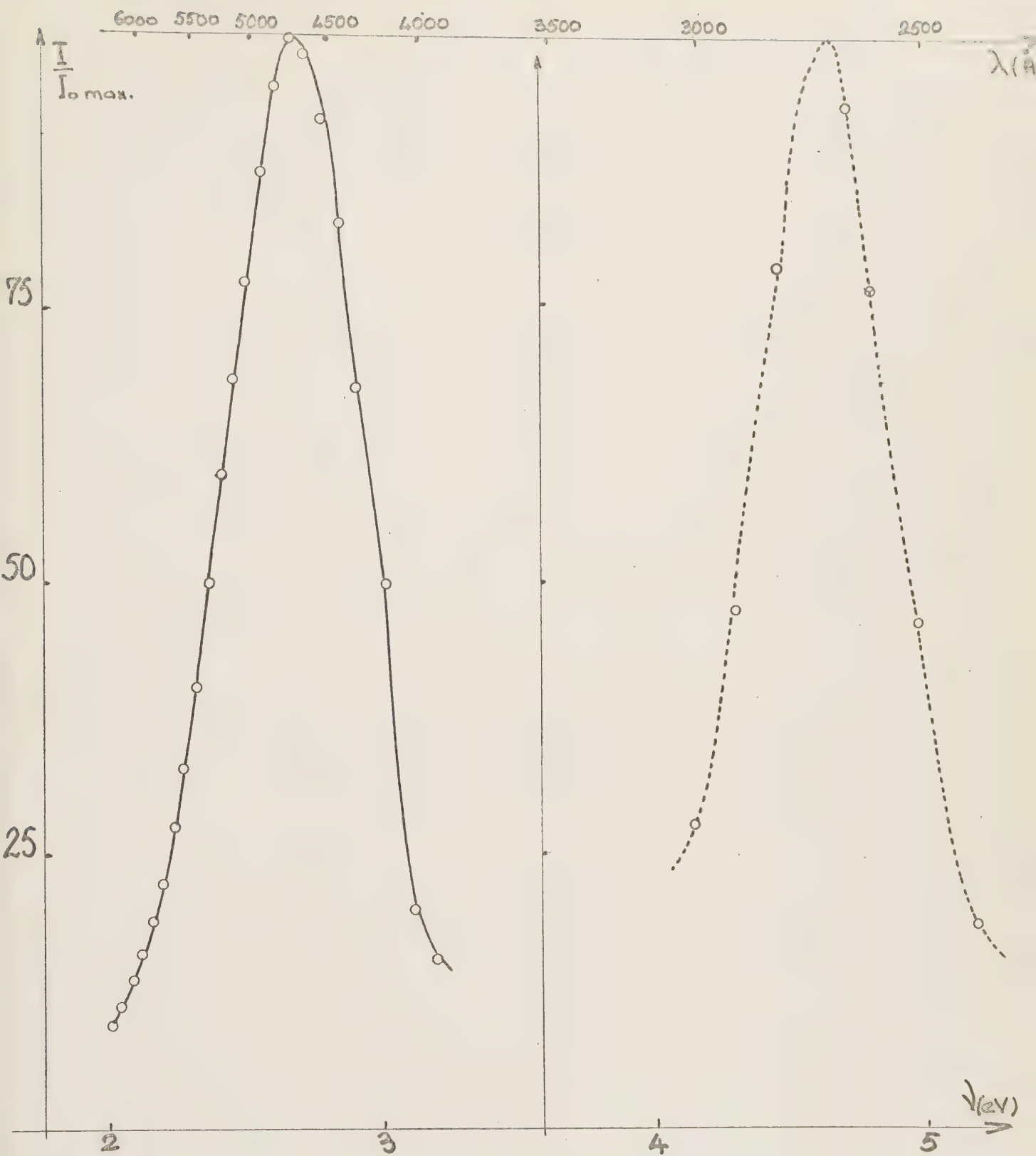


Figure III-26 : Spectre de fluorescence à 293 K du cristal non coloré de CaO.

Figure III-27 : Spectre d'excitation à 293 K du cristal non coloré de CaO.

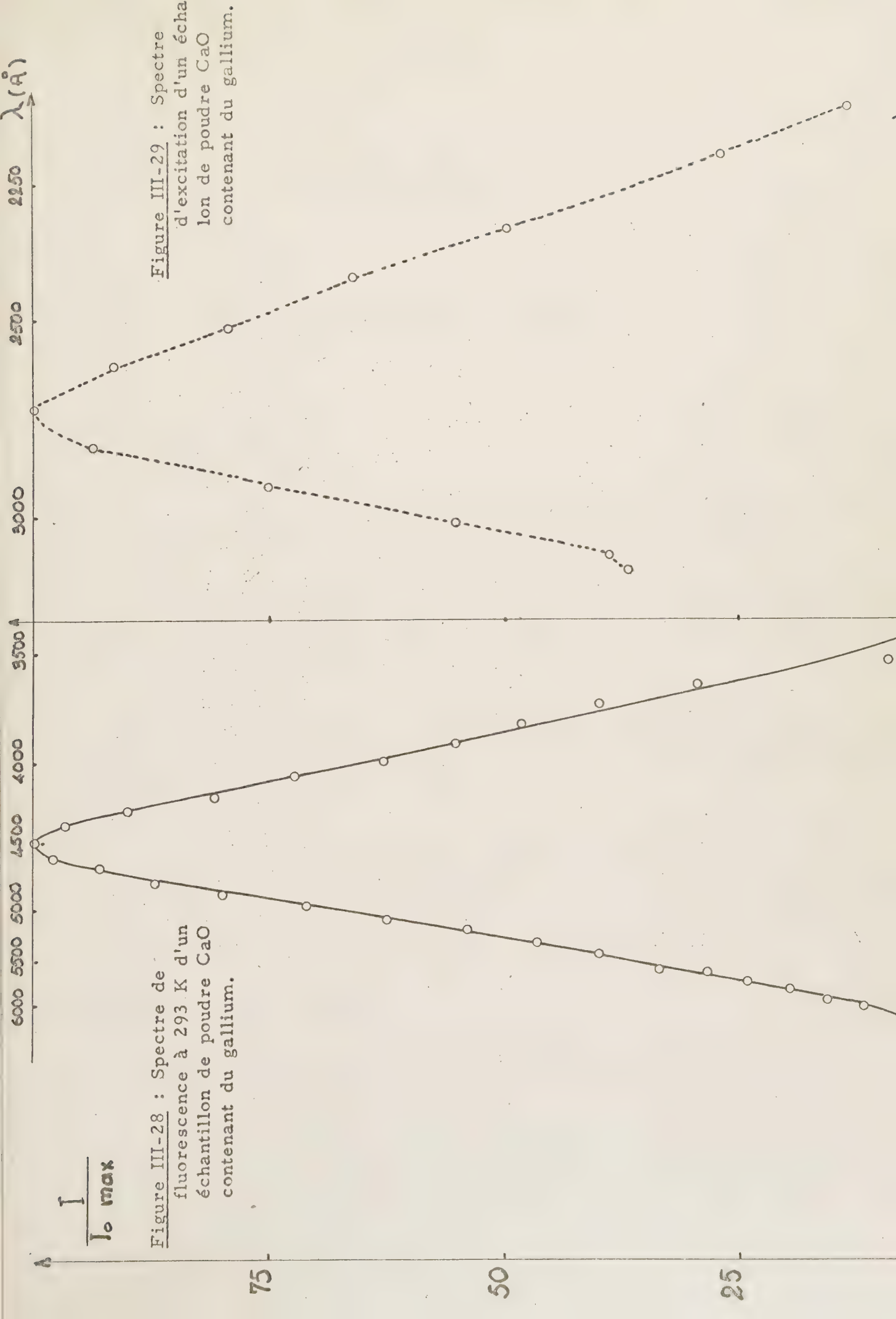
ment identiques à celles reproduites sur les figures III.19 et III.22. Nous retrouvons cette émission verte également dans les poudres d'oxyde de calcium contenant du gallium /III.14/. La figure III.28 donne le spectre d'émission et la figure III.29, le spectre d'excitation d'un échantillon de cette poudre, mesuré à 293 K. D'autre part, le maximum de l'excitation de la bande verte se produit vers 2700 Å à la température ordinaire, tandis que les maximums d'excitation de l'émission rouge se trouvent à 3500 Å et à 4000 Å à 293 K.

Par ailleurs, s'il s'agissait réellement de la transition $^1P \rightarrow ^1S$ du centre F, on devrait avoir un même niveau fondamental pour l'émission verte et pour l'émission rouge. Or, comme on peut le voir sur les figures III.18 et III.25, les paraboles obtenues sont différentes. En effet, on a pour l'émission rouge $K_f = 830 \text{ N/m}$ et pour l'émission verte $K_f = 1160 \text{ N/m}$.

Il semble donc que la bande verte ne puisse être attribuée au centre F et qu'elle trouve son origine soit dans un centre d'impureté, soit dans un défaut mécanique du réseau d'oxyde de calcium.

Nous pensons que la transition d'absorption entre l'état fondamental (1) et l'état excité (3) de la figure III.18 peut être considérée comme la transition $^1S \rightarrow ^1P$ du centre F puisqu'elle est permise. L'état (3) serait donc le niveau 1P de ce centre.

Bien que la transition d'émission $^1P \rightarrow ^1S$ ait une grande probabilité, on ne l'a pas observée soit en raison d'un transfert d'énergie quasi-total entre les niveaux (3) 1P et (2) 3P , soit parce que la bande d'émission correspondante se situe dans un domaine spectral que nous n'avons pu explorer ($\lambda \approx 8700 \text{ Å}$), faute de récepteur adapté.



CHAPITRE VII

ETUDE DU SPECTRE DU CENTRE F^+ .

1 - SPECTRE D'EMISSION.

Les figures III.2 et III.3 représentent les spectres d'émission du cristal d'oxyde de calcium coloré à différentes températures.

Les mesures ont été effectuées à l'aide du monochromateur Hilger à optique de quartz et du photomultiplicateur E.M.I. qui ont été décrits dans le chapitre intitulé "Partie expérimentale".

A la température ambiante, la position du maximum d'émission du centre F^+ est à $3800 \text{ \AA}$. La bande d'émission est simple et approximativement gaussienne à toute température.

La figure III.30 donne les variations de la largeur de la bande d'émission en fonction de la température qui sont assez bien représentées par la formule III.21. La figure III.31 donne les variations avec la température de la position du maximum de cette même bande.

2 - SPECTRE D'EXCITATION.

Les spectres d'excitation ont été déterminés au moyen du tube à hydrogène du laboratoire dans les conditions indiquées au Chapitre I.

A la température de 293 K, le maximum d'excitation se produit à $3500 \text{ \AA}$, il est donc assez voisin du maximum d'émission correspondant.

La figure III.32 donne les spectres d'excitation du centre F^+ à 77 K et à 298 K. On constate que les bandes sont très larges et approximativement gaussiennes.

Sur la figure III.33, on a porté les largeurs de bande en fonction de la température et tracé la courbe théorique qui joint les points. Les variations de la position du maximum d'excitation avec la température sont représentées sur la figure III.34.

3 - DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DES DEUX NIVEAUX DU CENTRE F^+ .

En appliquant les formules III.21 et III.25 qui donnent les variations thermiques des largeurs de bande, on trouve pour les fréquences de vibration des états excité et fondamental :

$$h\nu_e = 0,0292 \text{ eV} \quad \text{soit} \quad 235 \text{ cm}^{-1}$$

$$h\nu_f = 0,0298 \text{ eV} \quad \text{soit} \quad 240 \text{ cm}^{-1}.$$

Les largeurs de bandes à 0 K correspondantes sont, pour l'émission $2 L_e(0) = 0,18 \text{ eV}$ et pour l'excitation $2 L_{abs}(0) = 0,26 \text{ eV}$. Les constantes de forces des deux états excité et fondamental ont respectivement pour valeurs :

$$K_e = 795 \text{ N/m} \quad \text{et} \quad K_f = 830 \text{ N/m}.$$

Ce calcul a été effectué en choisissant comme masse du système vibrant celle des 6 atomes de calcium les plus proches voisins du centre. Les positions des maximums d'intensité de l'émission et de l'excitation déterminés par extrapolation à 0°K sont :

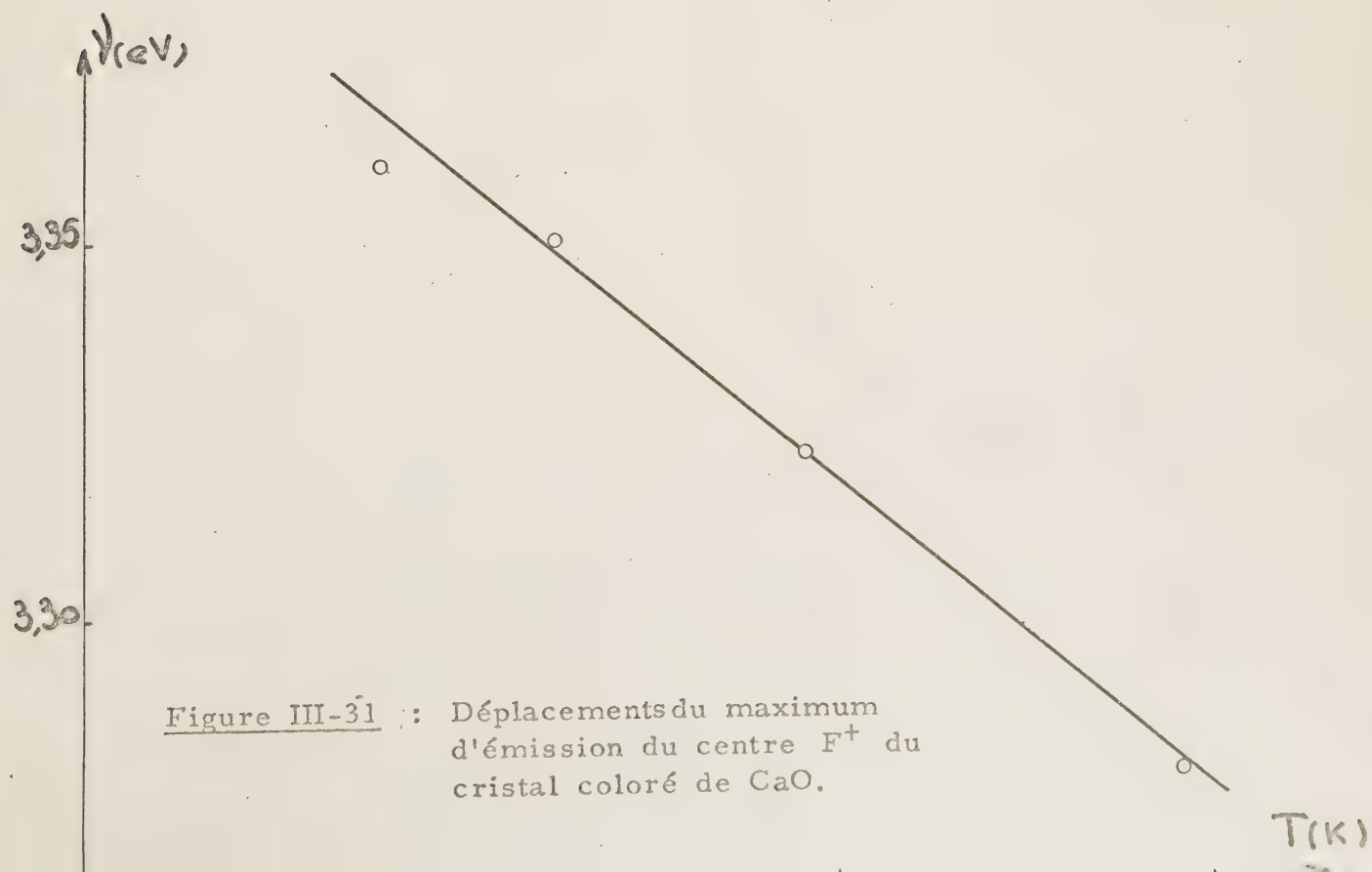
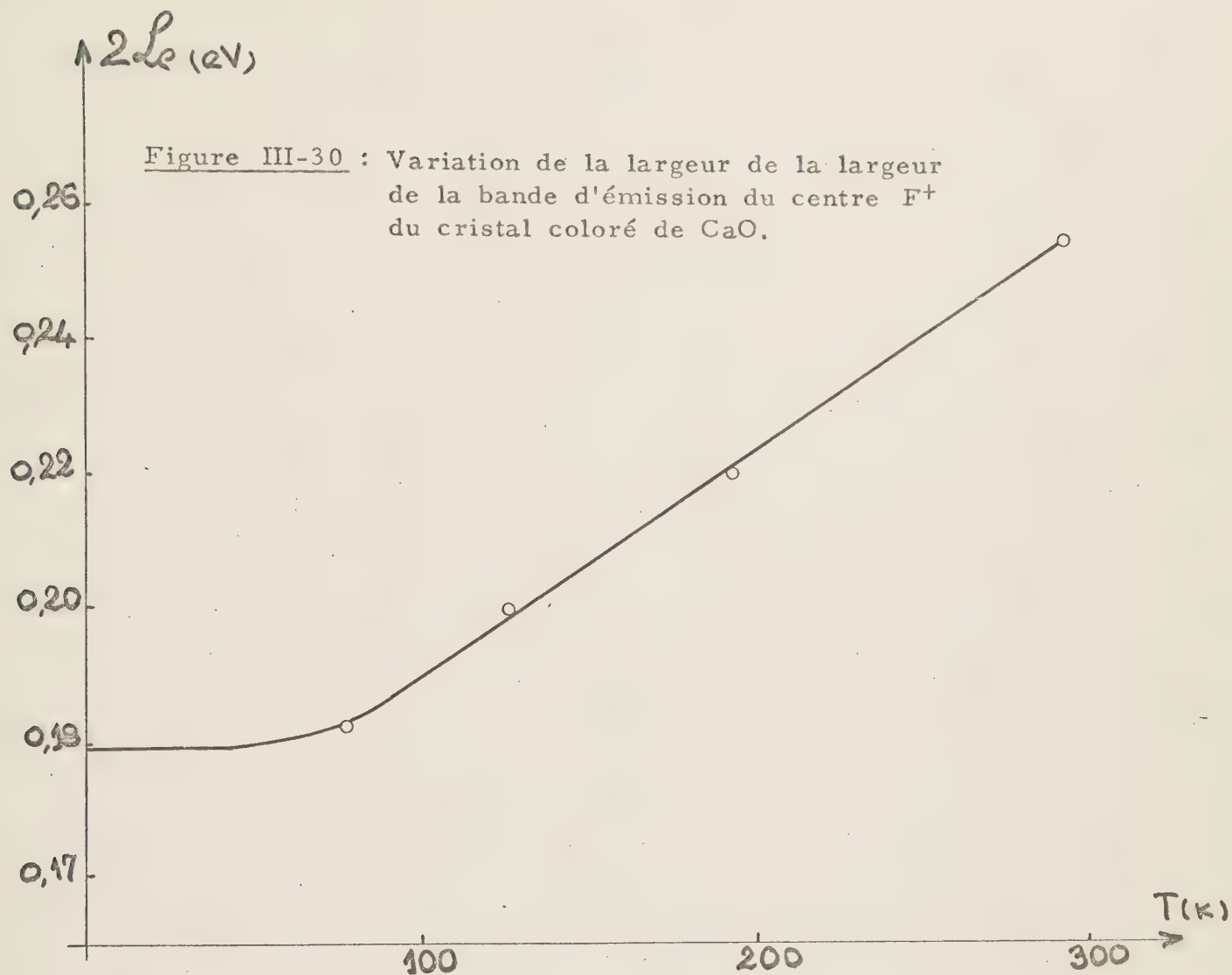
$$\nu_{em}(0) = 27\,100 \text{ cm}^{-1} \quad \text{soit} \quad 3,35 \text{ eV}$$

$$\nu_{abs}(0) = 29\,300 \text{ cm}^{-1} \quad \text{soit} \quad 3,65 \text{ eV}.$$

Calcul des coordonnées de l'état excité.

Première hypothèse.

Nous avons dans un premier temps, considéré que la vibration des



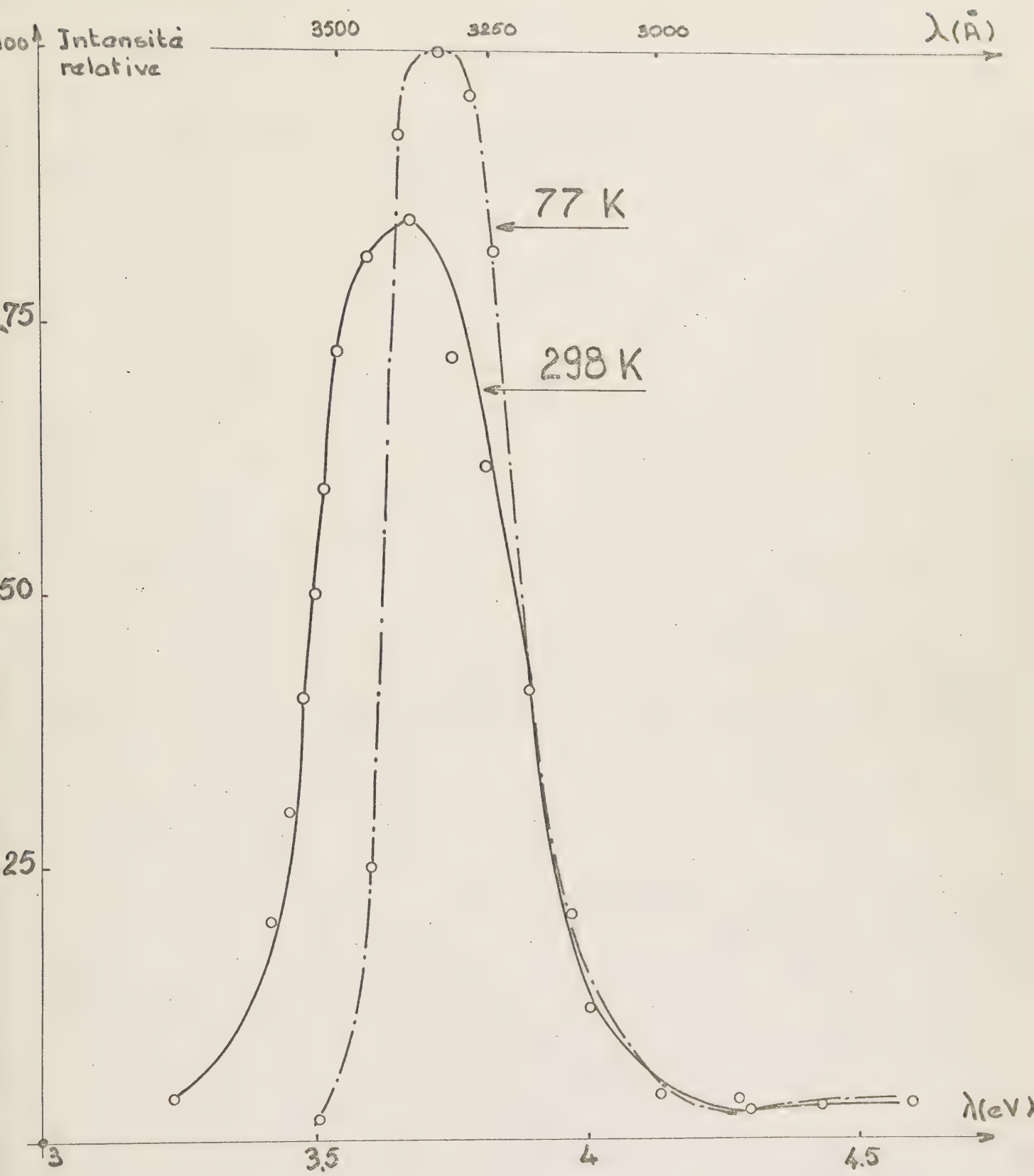
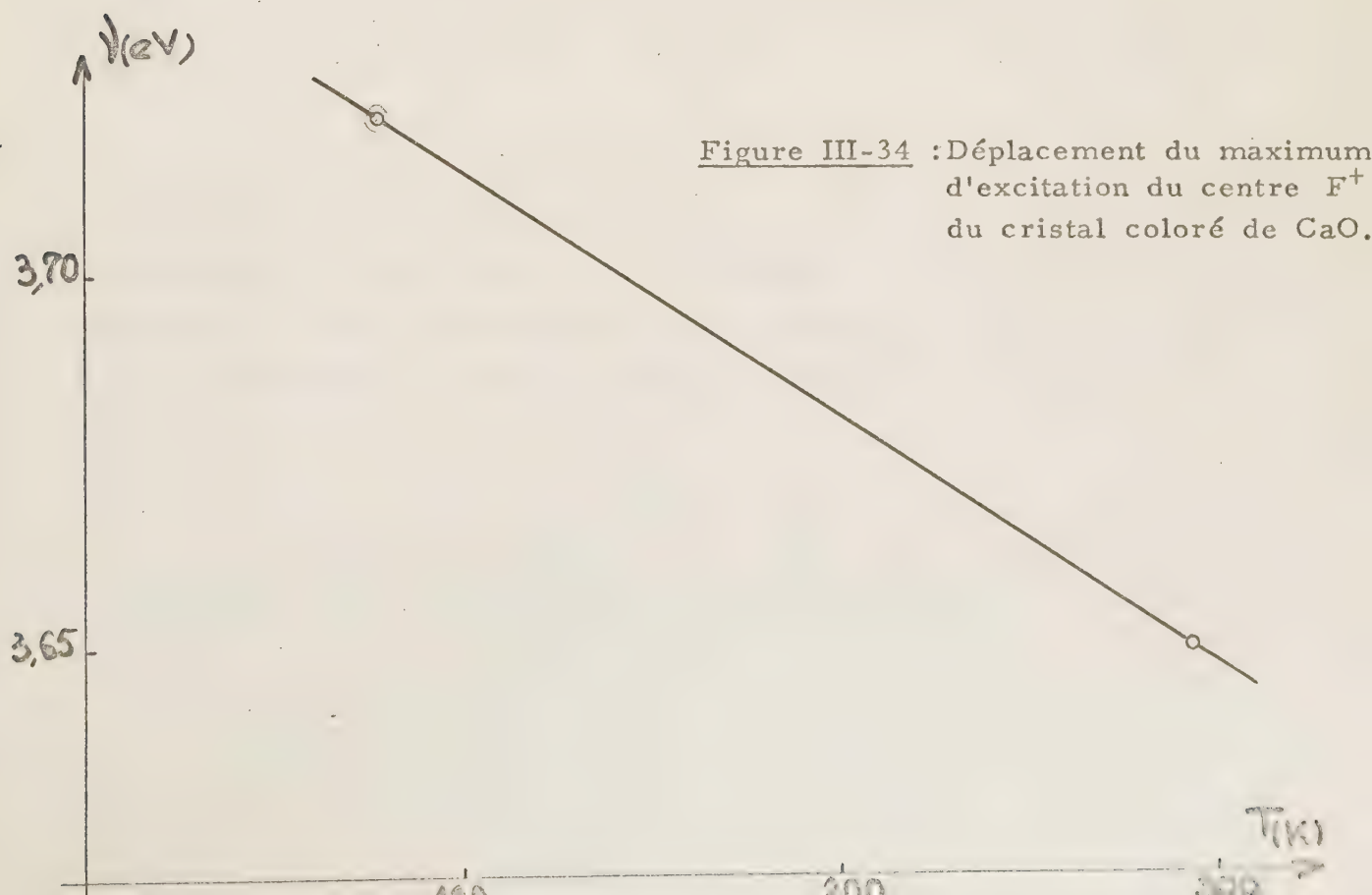
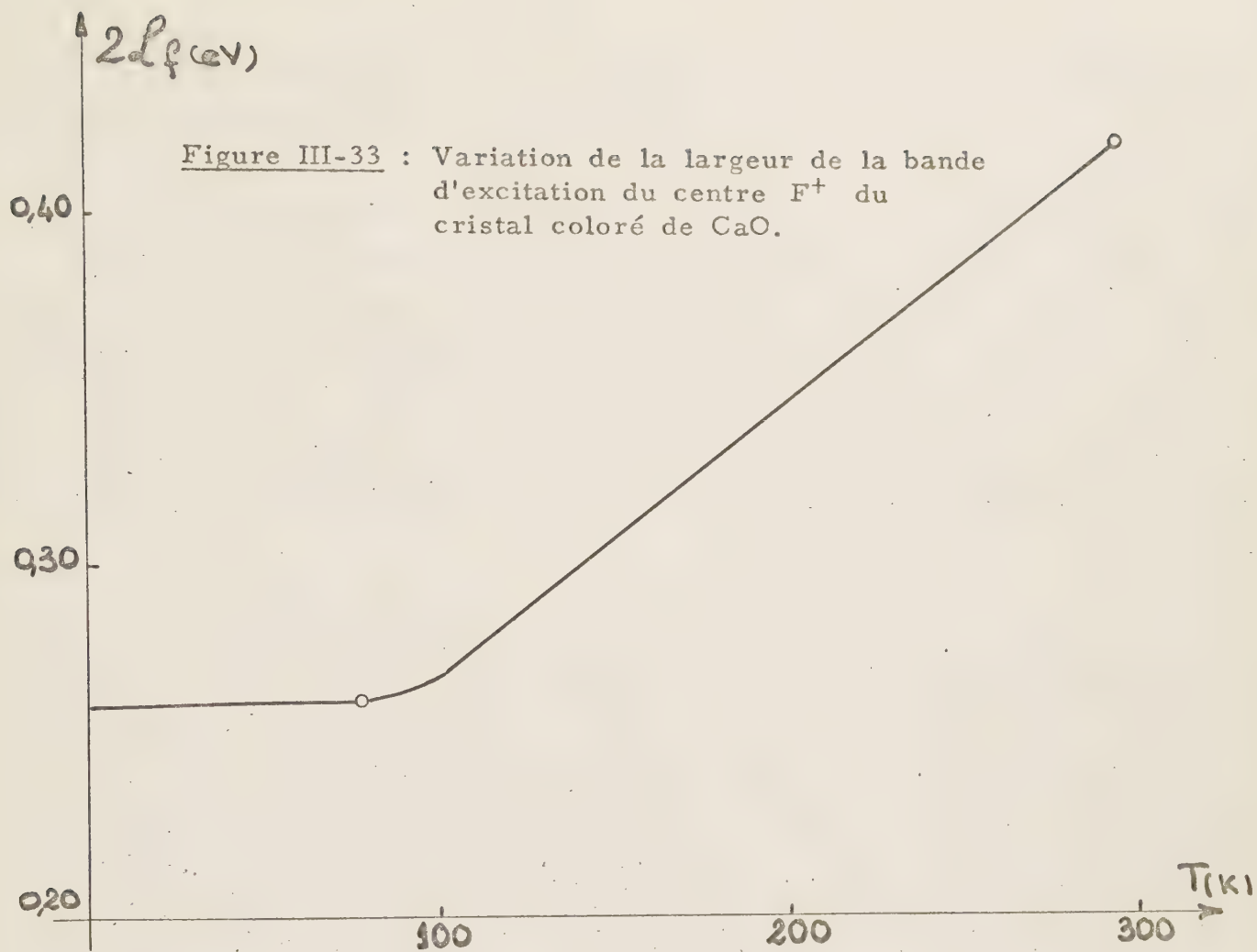


Figure III-32 : Spectres d'excitation du centre F^+ du cristal coloré de CaO .



deux états intervenant dans la transition du centre F^+ étaient symétriques et ne comportaient par conséquent qu'un seul mode.

En appliquant les formules III.22, III.26, III.15 et III.16 on constate que les résultats obtenus sont incompatibles. En effet, les deux valeurs de r_0 (abscisse de la courbe de l'état supérieur) que donnent les formules III.22 et III.26 sont très différentes et il en est de même des valeurs de U_0 . Cela provient du fait que la bande d'excitation est beaucoup plus large que la bande d'émission. Aussi, avons-nous repris les calculs en supposant que les modes de vibration ne sont pas symétriques.

Deuxième hypothèse.

Dans cette seconde hypothèse, nous admettons encore l'existence de deux niveaux seulement, un fondamental et un niveau excité intervenant à la fois dans l'absorption et dans l'émission. Nous supposons également avec HUGUES, que les modes ne sont pas symétriques dans l'état excité. D'après les travaux d'HENDERSON, la bande d'absorption et la bande d'émission du centre F^+ sont disposées symétriquement par rapport à la raie sans phonon. Ce résultat montre bien que c'est le niveau excité atteint après l'absorption qui émet. On n'aurait donc qu'un seul état excité.

Pour expliquer la largeur de la bande d'excitation, on peut penser comme HUGUES /III.7/ que le couplage de l'état excité avec les vibrations symétriques est faible; tandis que le couplage avec les modes E_g et T_{2g} deux fois et trois fois dégénérés est prépondérant. Au contraire, pour l'état fondamental, ce serait surtout le couplage avec les modes symétriques qui interviendrait.

On a donc pour le fondamental un seul mode et pour le niveau supérieur deux modes de vibration, ceci explique que la bande d'excitation du centre F^+ soit plus large que celle de l'émission.

Dans ces conditions, on peut appliquer le calcul des moments à la bande d'excitation (Formules III.53 et III.54). Le deuxième moment à 0.K a pour valeur :

$$M_2(o) = 0,01225 \text{ eV}^2 .$$

La formule III.54 donne pour l'état excité :

$$S_e = 5,5$$

A partir de la relation $S_e h\nu_e = 1/2 K_e r_o^2$ on trouve :

$$r_o = 0,08 \text{ Å}$$

Les relations III.15 et III.16 donnent respectivement les valeurs de $\bar{U}_o$ égales à : $28\,000 \text{ cm}^{-1}$ et $28\,400 \text{ cm}^{-1}$, soit en moyenne $\bar{U}_o = 28\,200 \text{ cm}^{-1}$.

On a tracé sur la figure III.35 les courbes de configuration des deux états de centre F^+ .

HENDERSON /III.2/ a trouvé que la raie sans phonon associée au centre F^+ de l'oxyde de calcium se situe à 3574 Å (soit $h\nu_{zp} = 28000 \text{ cm}^{-1}$). Sur la figure III.35, cette raie a pour énergie approximativement $\bar{U}_o = 28\,200 \text{ cm}^{-1}$. On voit donc que pour cette transition nos résultats concordent bien avec ceux d'HENDERSON.

Le nombre de quanta de vibration après l'émission est :

$$S_f = \frac{1/2 K_f r_o^2}{h\nu_f} - \frac{1}{2} = 5,15$$

Et après l'absorption
$$S_e = \frac{1/2 K_e r_o^2}{h\nu_e} - \frac{1}{2} = 5,0$$

Ces nombres sont très voisins comme on devait s'y attendre.

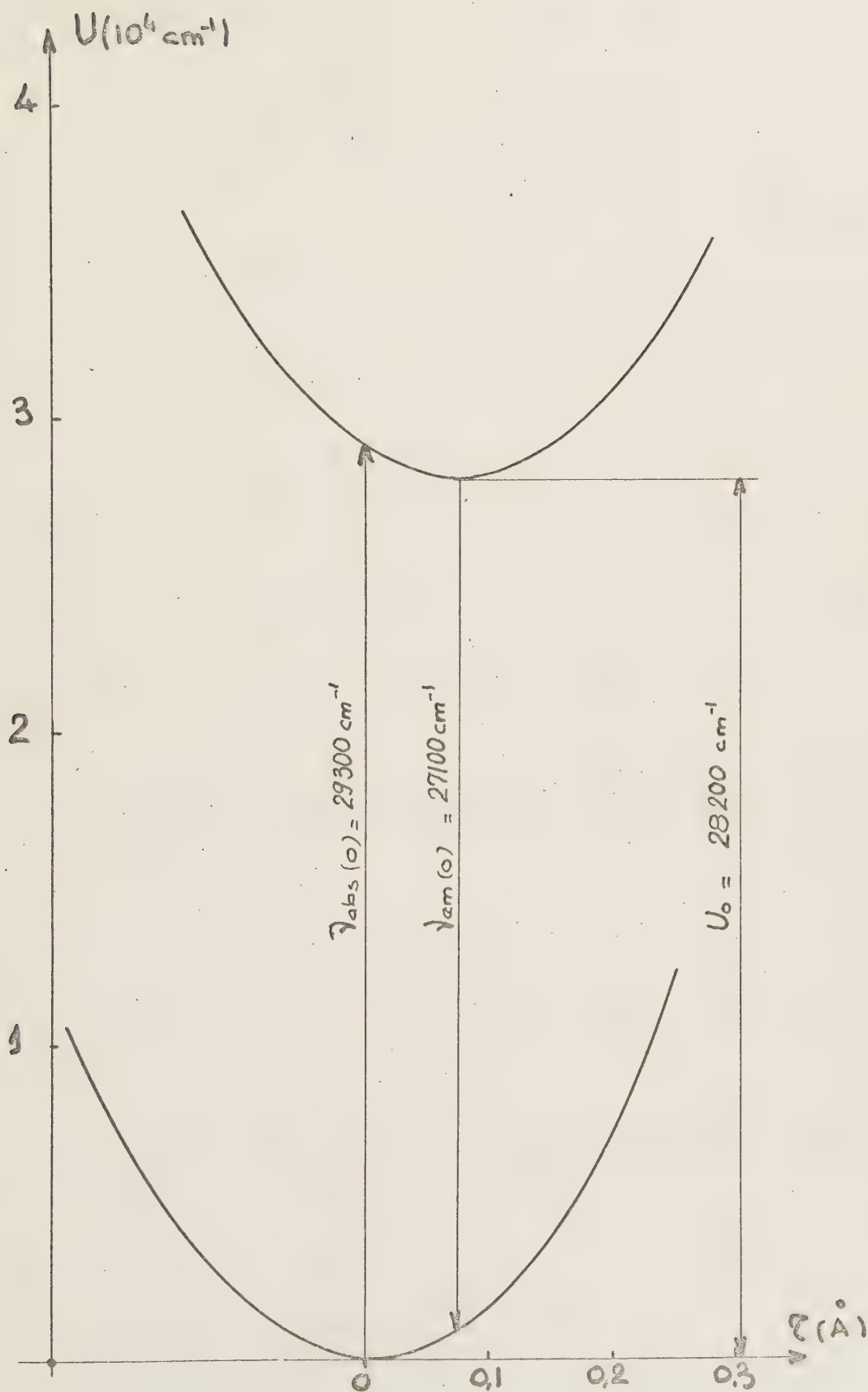


Figure III-35 : Courbe de configuration des états du centre F^+ du cristal coloré de CaO .

4 - TRANSITIONS D'EMISSION ET D'ABSORPTION DU CENTRE F^+ .

Selon HENDERSON /III.11/, KEMP en 1964 a choisi des fonctions d'onde du type $|s\rangle$ et $|p\rangle$ pour déterminer l'énergie de la transition des deux états du centre F^+ dans l'oxyde de calcium en leur apportant une correction relative à la distorsion et à la polarisation.

HENDERSON /III.11/ a poursuivi dans la même voie en utilisant des fonctions d'onde centrées sur la vacance qu'il normalisait pour l'état fondamental et pour le premier état excité.

Soit :

$$\psi_s = \left(\frac{\alpha^3}{7\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (1 + \alpha r) \exp(-\alpha r)$$

$$\psi_p = \left(\frac{\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r \exp(-\beta r) \cos \theta$$

α et β étant des paramètres variationnels.

Lorsqu'il ne faisait pas intervenir une correction relative à la polarisation, HENDERSON obtenait pour les deux états s et p des énergies :

$$E_s = 16,371 \text{ eV} \text{ et } E_p = 11,765 \text{ eV},$$

ce qui correspond à une transition $s \rightarrow p$ d'énergie

$$E_{sp} = 4,606 \text{ eV}.$$

En tenant compte de la correction due à la polarisation, il trouvait pour ces mêmes états s et p :

$$E_{(\overline{6})s} = 10,770 \text{ eV}$$

$$E_{(\overline{6})p} = 6,038 \text{ eV}$$

La transition aurait alors une énergie $E_{sp(\overline{6})} = 3,731 \text{ eV}$ qui est beaucoup plus compatible avec la valeur expérimentale de 3,70 eV qu'il

a obtenue en absorption.

Dans le spectre d'absorption, nous avons mis en évidence une transition d'énergie voisine de 3,55 eV à 293 K. A 77 K, le maximum de la bande d'excitation a été trouvé à 3,65 eV.

Nous pouvons donc, comme l'a fait HENDERSON, regarder les transitions du centre F^+ de CaO comme étant du type $1s \rightarrow 2p$.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons mis au point un dispositif destiné à l'étude de la thermoluminescence des monocristaux dont le principe est le suivant :

- Le cristal est enfermé dans une petite enceinte métallique fixée au centre d'un cylindre métallique autour duquel est enroulé un élément résistant.

- Un vase Dewar en silice contenant de l'azote liquide est déplacé au moyen d'une tige afin d'immerger le cristal pendant qu'on procède à son irradiation.

- A la suite de cette opération, on retire le vase et l'on commence le réchauffement du cristal par rayonnement depuis -196°C jusqu'à une température pouvant atteindre 250°C environ.

Nous avons constaté que les écarts instantanés de température entre deux points de l'échantillon n'excédaient pas 2°C . La loi de chauffage est pratiquement linéaire et la vitesse de réchauffement peut être comprise entre $0,06^{\circ}/\text{s}$ et $0,55^{\circ}/\text{s}$.

Nous avons étudié la thermoluminescence des cristaux colorés d'oxyde de calcium et observé que le spectre correspondant comprend trois bandes d'émission : bleue, verte et rouge. Les courbes de thermoluminescence présentent essentiellement trois pics, il n'a toutefois pas été possible de donner une conclusion certaine sur l'origine des pièges responsables de la thermoluminescence.

L'appareil précédemment décrit a été adapté à l'étude des spectres d'excitation et d'émission des cristaux colorés d'oxyde de calcium (contenant des centres $F^{\cdot}$ et F^{+}). Nous avons alors déduit des résultats expérimentaux

taux un diagramme de configuration du centre F qui fait intervenir deux niveaux excités, l'un responsable de l'émission, tandis que l'autre est atteint après l'absorption. Les spectres sont assez bien interprétés en admettant que pour le niveau excité supérieur, c'est surtout le couplage du centre avec les vibrations non symétriques (modes E_g et T_{2g}) qu'il y a lieu de considérer.

Nous avons également étudié les propriétés optiques du centre F^+ et construit le diagramme de configuration correspondant. L'interprétation des spectres nécessite dans ce cas l'intervention d'un seul état excité, mais ici encore le couplage du centre avec les vibrations non symétriques de modes E_g et T_{2g} est prépondérant.

L'émission verte observée en thermoluminescence et en fluorescence est très vraisemblablement due à un troisième centre. Nous avons construit pour ce centre un diagramme de configuration et constaté que le modèle le plus simple supposant des vibrations symétriques rend bien compte des faits expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- /II.1/ J.E. WERTZ, J.W. ORTON, P.V. AUZINS,
Trans. Farad. Soc., 30, (1961), p. 40.
- /II.2/ B. HENDERSON, A.C. TOMLINSON,
J. Phys. Chem. Solids, 30, (1969), p. 1801.
- /II.3/ J.J. RANDALL, M.H.F. VILKINS,
Proc. Roy. Soc., London, 184 A, (1945), p. 366.
- /II.4/ J. JANIN, G. JOSSEON, J.C. SOUILLAT, G. DEJARDIN,
J. de Phys., 24, n°1, (1963), p. 84.
- /II.5/ L.I. GROSSWEINER,
J. of Appl. Phys., 24, (1953), p. 1306.
- /II.6/ A. HALPERIN, A.A. BRANER,
Phys. Rev., 117, (1960), p. 409.
- /II.7/ V. MAXIA, S. ONNIS, A. RUCCI,
J. of Luminescence, 3, (1971), p. 378.
- /II.8/ V.V. ANTONOV ROMANOWSKY,
Izv. Akad., Nauk, S.S.R., Fiz. 10, (1946), p. 477.
15, (1951), p. 637.
- /II.9/ C.B. LUCHTCHIK,
Soviet Phys., 3, (1956), p. 390.
- /II.10/ C.E. MAY, J.A. PARTRIDGE,
J. Chem. Phys., 40, (1964), p. 1401.
- /II.11/ R. CHEN,
J. Electrochem. Soc., 116, (1969), p. 1254.
- /II.12/ R. CHEN,
Chem. Phys. Letters, 6, n°3, (1970), p. 125.

- /II.13/ R. CHEN,
Chem. Phys. Letters, 11, n°3, (1971), p. 371.
- /II.14/ L. SCHWARTZ,
Thèse Doctorat ès Sciences, Lyon, (1969).
- /III.1/ G. DEJARDIN, R. FALGON, J. JANIN, M.F. RAFFIN,
Rev. d'Optique, 44, (1965), p. 161.
- /III.2/ B. HENDERSON, S.E. STOKOWSKI, T.C. ENSIGN,
Phys. Rev., 183, n°3, (1968), p. 826.
- /III.3/ T.P.P. HALL,
Solid State Comm. (U.S.A.), 9, n°13, (1971), p. 1151.
- /III.4/ G.A. RUSSEL, C.C. KLICK,
Phys. Rev., 101, (1956), p. 1473.
- /III.5/ D. CURIE,
"Luminescence Cristalline", Ed. Dunod, Paris (1960).
- /III.6/ J.J. MARKHAM,
Rev. Mod. Phys., 31, n°4, (1959), p. 956.
- /III.7/ C. ESCRIBE, A.E. HUGUES,
J. Phys. C (G.B.), 4, n°16, (1971), p. 2537.
- /III.8/ I. URSU,
"La Résonance Paramagnétique Electronique", Ed. Dunod,
Paris, (1968).
- /III.9/ R. LOUAT, B. CHAMPAGNON, E. DUVAL,
C.R. Acad. Sc. Paris (B), 272, (1971), p. 1489.
- /III.10/ J.C. KEMP, V.I. NEELY,
Phys. Rev., 132, (1963), p. 215.
- /III.11/ B. HENDERSON,
J. Phys. C, (G.B.), 4, n°10, (1971), p. L.216.

Vu,

Les membres du jury :

J. JANIN

Mme F. GAUME

M. DAILLER

M. SCHWARTZ

Vu et approuvé,

Le Directeur de l'U.E.R. de Physique

M. DUFAY

Vu et accordé le permis d'imprimer,

LYON, le 6 septembre 1972.

Le Président de l'Université
Claude-Bernard,

J. BOIDIN

